COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins 55.

160710-62

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-QUATRIÈME.

TROISIÈME PARTIE : MAI-JUIN 1962.

TABLES SEMESTRIELLES.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1962

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 MAI 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur PHILIBERT GUINIER (1876-1962) (*),
par M. **MAURICE LEMOIGNE.**

PHILIBERT GUINIER est né à Grenoble, le 21 juin 1876. Ingénieur agronome en 1895, il est élève à l'École nationale des Eaux et Forêts de Nancy de 1897 à 1899, puis plus tard licencié ès sciences.

Après son service militaire, il revient à l'École de Nancy comme assistant à la Station de Recherches forestières. Il restera attaché à cette École, Centre de Recherches et d'Enseignement, jusqu'à sa retraite en 1941, d'abord comme Chargé de cours, puis Professeur de Botanique forestière et enfin Directeur.

Fils de forestier, il consacrera toute sa vie à la Forêt. Il est considéré, en France et à l'Étranger, comme un des créateurs et des maîtres de la Science forestière moderne. Sa très grande autorité tient à son œuvre, à son enseignement et à sa haute valeur morale.

*
* *

Philibert Guinier a écrit : *Je suis fils d'un forestier de carrière et d'un forestier naturaliste plus spécialement botaniste. Mon enfance, ma jeunesse, se sont passées au contact de la forêt. Dès mon jeune âge, mon père, Ernest Guinier, m'a initié à la connaissance des plantes et de leur vie. Plus tard, il m'a fait comprendre ce qu'est la forêt et m'a exposé ses conceptions, alors assez nouvelles, sur ce que devait être la Science forestière.*

Toute l'œuvre de Philibert Guinier a été consacrée à l'édification et au perfectionnement de cette Science.

Quand il est entré comme assistant à la Station de Recherches forestières, l'herborisation, dans une région donnée, consistait à récolter des plantes et à déterminer leurs noms, sans tenir compte de leur biologie, de leurs conditions de vie.

S'inspirant des idées de Flahaut sur la géographie botanique, il pratique ce qu'il a appelé la *botanique raisonnée*. Certes, la détermination exacte des

espèces végétales rencontrées est nécessaire; mais il considère qu'elle n'est pas suffisante. Il estime qu'il est essentiel d'étudier les rapports existants entre les plantes et le milieu dans lequel elles poussent.

C'est dans cet esprit qu'il étudie le peuplement végétal du Roc de Chère, aux bords du lac d'Annecy. Sa première publication en 1906 concerne l'étude phytogéographique de ce territoire.

Il a poursuivi toute sa vie ces travaux sur l'écologie forestière, en Lorraine, dans le Jura et dans diverses régions des Alpes françaises.

Bien souvent les recherches écologiques s'intéressaient peu aux végétaux ligneux. Philibert Guinier insiste sur l'importance de ce problème; mais la systématique et la distribution territoriale de certaines essences forestières restaient incomplètement connues. Il s'efforce de compléter un certain nombre de lacunes. C'est ainsi qu'on lui doit une série de travaux sur les sapins, les chênes et un rapport sur la répartition des végétaux ligneux en France.

Ses recherches écologiques le conduisent à étudier les variations du peuplement d'une région en fonction du temps.

Ainsi, par l'étude de restes fossiles du néolithique, il prouve que près du lac d'Annecy, le sapin, *Abies alba*, autrefois dominant, a disparu et est actuellement remplacé par l'Épicéa (*Picea excelsa*).

Ses études d'Écologie forestière actuelle ou préhistorique le conduisent à approfondir l'anatomie de diverses essences. Il montre l'importance de ce qu'il appelle le *plan ligneux qui est l'ensemble des particularités de nature et de disposition des éléments histologiques des bois.*

En Physiologie, Guinier s'est surtout intéressé aux problèmes de régénération, si importants pour l'exploitation forestière. En forêt, les champignons sont abondants. Ils jouent des rôles divers, parfois utiles, parfois néfastes. Utiles quand ils contribuent à la formation de l'humus ou à la nutrition des arbres sous forme de mycorhizes. Mais souvent néfastes quand ils s'attaquent aux arbres sur pied ou abattus. Guinier a apporté une importante contribution à ces problèmes par ses écrits et par son action directe.

Dès le début de sa carrière, à Nancy, Guinier est frappé d'une anomalie. L'enseignement de Schribaux à l'Institut national agronomique lui a fait comprendre l'importance qu'ont, en agriculture, l'origine et la pureté des semences employées et l'amélioration des plantes cultivées.

Ses relations, à la Faculté des Sciences de Nancy avec Cuénot, l'ont confirmé dans ses idées sur l'intérêt considérable de la Génétique.

Aussi s'étonne-t-il de la méconnaissance totale de ces notions en technique forestière. Il peut écrire : *Ils* (les forestiers) *cultivaient du Pin sylvestre, de l'Épicéa, comme un cultivateur qui sèmerait du blé ou de la betterave, sans se préoccuper de savoir s'il a affaire à du blé tendre ou du blé dur, de la betterave sucrière ou fourragère.*

Aussi, une partie importante de l'œuvre de Ph. Guinier, concerne-t-elle l'organisation de la récolte des semences des espèces ligneuses avec garantie d'origine et, en général, les applications de la génétique à la culture forestière. Grâce à ses travaux en Écologie, en Anatomie et Physiologie des arbres, en Cryptogamie et enfin en Génétique, Guinier peu à peu contribue à créer et à développer la Science forestière, base solide pour les techniques qui constituent la Sylviculture.

C'est grâce à cette Science que Guinier peut aborder avec succès les problèmes du reboisement.

Il insiste sur l'importance des caractères biologiques des essences choisies pour reboiser un domaine en tenant compte des données écologiques.

C'est surtout dans l'implantation d'espèces exotiques qu'il obtient des résultats remarquables.

Bien des essais avaient été faits pour reboiser avec certaines de ces espèces intéressantes par la rapidité de leur croissance, la qualité de leur bois. Mais il y eut des échecs retentissants. Aussi les forestiers s'en désintéressèrent.

Guinier réagit vigoureusement contre cet ostracisme. Il montre que les échecs tiennent à une méconnaissance des données écologiques et des caractères biologiques des essences choisies. Comme seul exemple nous citerons la belle réussite de l'implantation du Sapin de Douglas dans le domaine d'Harcourt de l'Académie d'Agriculture.

Retraité et Directeur honoraire de l'École de Nancy, Guinier poursuit son activité. Il se consacre tout particulièrement à la question des peupliers.

Par la rapidité de leur développement, par les usages qu'on peut faire de leur bois, ces arbres acquièrent une importance économique considérable.

Mais leur culture était pratiquée sans méthode. Guinier montre qu'on peut et l'on doit leur appliquer les données de la Science forestière.

En 1947 il était nommé Président de la Commission internationale du peuplier de la F. A. O.

Mais à côté de la Science forestière proprement dite, il s'est intéressé à la technologie du bois.

Mobilisé en août 1914 comme chef de bataillon d'infanterie territoriale, Guinier est affecté en décembre de la même année au service des fabrications de l'Aviation, puis en 1915, au service du bois du Ministère de l'Armement. En 1917, il devient secrétaire technique de l'Inspection générale du service des Bois.

Il constate, pendant cette période de guerre, les énormes lacunes alors existantes pour la connaissance et l'emploi rationnel du bois. Il applique les résultats de ses travaux sur l'anatomie du bois. Il montre l'importance au point de vue technique, de ce qu'il a appelé le *plan ligneux*. Il détermine et fait déterminer les essais auxquels on doit soumettre le bois pour carac-

tériser sa valeur comme matériau. Il crée en fait une Science du bois qu'il nomme la Xylologie. Dans ses travaux de technologie, Guinier apporte la même rigueur que dans ses recherches de Science forestière.

*
* *

L'œuvre de Philibert Guinier est considérable. Ses publications sont nombreuses. Mais Guinier fut avant tout un homme d'action. Le mieux est de citer le regret qu'il a formulé vers la fin de sa vie : *J'ai agi plus que je n'ai écrit. Des idées émises verbalement sont devenues banales, des résultats de recherches ou d'observations personnelles sont tombés dans le domaine public, des manières de voir originales sont propagées de façon anonyme. Peu importe l'anonymat, seul doit compter le résultat.*

Or le résultat ou plutôt les résultats obtenus par Ph. Guinier sont d'une très grande importance et tous ceux qui ont suivi son action savent tout ce que la Science forestière lui doit. Or ils sont nombreux ceux qui suivirent son œuvre scientifique.

Comme Professeur, puis Directeur de l'École nationale des Eaux et Forêts de Nancy, il put contribuer à la formation de plus de 700 officiers des Eaux et Forêts, soit par son enseignement direct, soit par l'orientation qu'il sut donner à l'enseignement de l'École. Il sut étendre son action par la contribution qu'il apporta à la réorganisation de l'École des Barres et à la création de l'École du Bois.

En outre, à côté de ces enseignements officiels, il propage la bonne parole chez les propriétaires forestiers, chez les utilisateurs du bois, chez les amis de la Forêt. Membre du Comité national de la protection de la nature, il montre qu'on peut et qu'on doit concilier la mise en valeur de la forêt et la protection de la nature.

Lors de son Jubilé en juin 1959, le Président de la Fédération nationale des Propriétaires forestiers sylviculteurs pouvait dire qu'il n'y a qu'une voix pour le proclamer le Maître incontesté de la Science forestière.

Son enseignement dépasse le cadre de la France et s'étend en Afrique, Italie, en Amérique du Sud particulièrement en République Argentine. Il est membre de nombreuses Académies et Sociétés forestières étrangères.

En France en 1943, il est élu membre de l'Académie d'Agriculture dont il est président en 1948.

Enfin, correspondant de notre Académie depuis 1938, il en devient membre en 1953. L'an dernier dans la séance publique des Cinq Académies, il représentait l'Académie des Sciences en parlant de la Forêt cette inconnue, la Forêt qu'il a tant aimée.

*
* *

L'autorité qu'avait su inspirer Ph. Guinier tenait à la valeur de son œuvre scientifique, à son enseignement, à son apostolat auprès de tous les forestiers et utilisateurs du bois; mais aussi elle tenait à l'homme, à son

désintéressement, à sa modestie, à sa grande valeur morale, à sa grande probité intellectuelle.

Philibert Guinier était respecté de tous et aimé de ceux qui le connaissaient.

Je tiens à rappeler ses propres paroles : *Rarement (le forestier) voit arriver à maturité les arbres qu'il élève. Plus heureux comme professeur, j'ai vu se développer et fructifier les idées que j'ai répandues.*

J'adresse au nom de l'Académie nos bien sincères condoléances aux enfants de Philibert Guinier et à toute sa famille.

(*) Séance du 25 avril 1962.

CORRESPONDANCE.

L'**Académie des sciences d'Australie** annonce la création de Bourses provenant

1° de la **Fondation J. Ellerton Becker**, permettant à un certain nombre d'anciens professeurs de faire un séjour d'un mois au minimum en Australie, afin de participer à des colloques, de faire des conférences et de prendre contact avec les savants australiens;

2° de la **Fondation Selby**, qui apportera à des jeunes de moins de trente ans promis à un grand avenir la possibilité de travailler dans les laboratoires des Universités ou de grandes Institutions d'Australie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie un fascicule consacré à l'*Hommage national* rendu *à Jean Perrin.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre-Paul Grassé** :

Colloque sur les médecins et naturalistes de l'École de Montpellier. Président : M. Hervé Harant; Secrétaire : M. Jean Théodoridès.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Mémorial des sciences mathématiques. Fascicule CLI. *Fonctions abéliennes et fonctions thêta de deux variables*, par C.-Émile Traynard, d'après un cours de Paul Painlevé.

2° *Dextran gels and their applications in gel filtration.* Inaugural dissertation by Per Flodin (Thèse, Uppsala).

3° *Stephanites und Ichnelates. Überlieferungsgeschichte und Text.* Inauguraldissertation von Lars-Olof Sjöberg (Thèse, Uppsala).

4° Institut international du froid. Commission 4. Wageningen (Pays-Bas), 23 au 26 mai 1961. *Entreposage frigorifique des fruits et légumes.*

Colloque organisé par l'Institut de recherches sur l'entreposage et la transformation des produits horticoles (I. B. V. T.) à l'occasion de son 25e anniversaire.

5° United Kingdom atomic energy authority. *Fuel elements for power reactors.*

6° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut d'astronomie théorique. *Pokrytija zvezd lounoiou vidimye v Abastoumani, Irkoutske, Kazani, Kieve, Kitabe, Leningrade, L'vove, Moskve, Odesse, Rige, Stalinabade, Tachkente, Tomske, Khar'kove v* 1963-1963 *gg.* (*Occultation des étoiles par la lune, visible à ... en* 1962 *et* 1963).

7° Id. Conseil astronomique. S. N. KORYTNIKOV, M. I. LAVROV, D. IA. MARTYNOV. *Bibliografija spektral'no-dvoïnykh zvezd* (*Bibliographie des étoiles doubles*).

8° Académie des sciences du Kazakstan. SERGEÏ MIKHAÏLOVITCH BANDALETOV. *Geologija Kodjantchadskoï grouppy mednykh mestorojdeniï* (*Central' nyï Kazakhstan* (*Géologie des gisements de cuivre dans le groupe du Kodjantchad*).

9° Id. JOURIÏ PETROVITCH MIRONENKO, ALEKSANDR ALEKSANDROVITCH PRESNJAKOV. *Soprotivlenie deformirovanijou tjajelykh tsvetnykh splavov* (*Résistance à la déformation des alliages lourds*).

10° Id. Institut des sciences géologiques. OUFA MENDBAEVITCH AKHMEDSAFIN. *Metodika sostavlenija kart prognozov i obzor artezianskikh basseïnov Kazakhstana* (*Méthode d'établissement de projets de cartes et aperçu des bassins artésiens du Kazakstan*).

11° Id. NICOLAÏ GRIGOR'EVITCH SYROMJATNIKOV. *Migratsija izotopov ourana, radija i torija i interpretatsija radioaktivnykh anomaliï* (*Migration des isotopes d'uranium, de radium et de thorium et interprétation des anomalies de radioactivité*).

12° Id. AÏTMOUKHAMED ABDOULLAEVITCH ABDOULIN. *Tourmalinovye formatsii severo-vostoka tsentral'nogo Kazakhstana* (*Formation de tourmaline dans le nord-ouest du Kazakstan central*).

13° Id. MARINA KONSTANTINOVNA IANOULOVA. *Mineralogija skarnovo-barito-polimetallitecheskogo mestorojdenija Karagaïly* (*Tsentral'nyï Kazakhstan*). (*Minéralogie du gisement baryte et polymétallique de Karagaïly*). Tome I.

14° Id. Institut de botanique. LIDIA GEORGIEVNA KRAPIVENKO. *Vlijanie oudobreniï na ris i ratsional'noe ikh primenenie* (*Influence des fertilisations sur le riz et leur interprétation rationnelle*).

15° Id. LOUKBAN KLYCHEVITCH KLYCHEV. *Biologija anabazisa bezlistnogo* Anabasis aphylla *L.* (*Biologie de l'*Anabasis aphylla *L.*).

16° Id. Institut de recherches scientifiques des mines métallifères de l'Altaï. ANATOLIÏ NIKITOVITCH LITVINOVITCH. *Metodika izoutchenija redkikh rassejannykh elementov v polimetallitcheskikh roudakh* (*Méthodes d'étude des éléments rares dispersés de minerais polymétalliques*).

17° Id. PETR FILIPPOVITCH IVANKIN, PAVEL VIKTOROVITCH INCHNI, VALENTIN STEPANOVITCH KOUZEBNYÏ. *Roudnye formatsii roudnogo Altaja* (*Formation de minerai dans l'Altaï minier*).

18° Académie des sciences de Bielorussie. Institut physico-technique. EVMENIÏ GRIGOR'EVITCH KONAVALOV. *Osnovy novykh sposobov metallo-obrabotki* (*Bases de la nouvelle méthode du traitement des métaux*).

19° Id. Institut de physique. P. A. APANASEVITCH, V. S. AÏZENCHTADT. *Tablitsy raspredelenja energii i fotonov v spektre ravnovesnogo izloutchenija* (*Tables de répartition de l'énergie et des photons dans le spectre de l'émission de masse égale*).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHARMACODYNAMIE. — *Étude comparée de divers modificateurs du système nerveux central sur le cyprin.* Note (*) de MM. **Léon Binet**, **Raymond Cahen**, Mlle **Jacqueline Nadaud** et M. **Jean-François Clément**.

L'observation de la motilité et du comportement du cyprin permet de différencier l'effet d'un hypnotique de celui d'un neuroleptique, l'effet d'un stimulant médullaire de celui d'un stimulant cortical. Le ralentissement caractéristique de la motilité qu'exerce le butobarbital sur l'animal isolé fait place à dose élevée à une accélération chez les animaux groupés, probablement par prédominance de la composante stimulante de ce poison biphasique.

Les recherches de Portier [1] ont, les premières, attiré l'attention sur l'intérêt que présente le poisson pour l'étude des substances toxiques. En Physiologie [2] et en Pharmacologie [[3], [4]] l'expérimentation sur le cyprin a permis de résoudre les problèmes les plus variés. Toutefois l'utilisation de ce précieux réactif a été négligée dans l'étude des psycholeptiques pour laquelle seul le comportement du poisson combattant du Siam (*Betta Splendens*) [[5], [6]] a été envisagé. Nous avons repris l'expérimentation sur le cyprin dans l'espoir de trouver éventuellement un test spécifique de certains modificateurs du système nerveux central; nous nous sommes efforcés d'utiliser des méthodes objectives dont la précision était établie par l'analyse statistique.

Méthode et matériel. — Nous avons utilisé les tests classiques [[3], [7]] : activité spontanée, réaction au toucher, équilibre, stupeur et nous avons suivi les précautions expérimentales précisées par Bachrach [8]. Pour tous ces tests, l'intensité de la réaction observée était déterminée avec précision par la méthode des scores; pour le test de l'activité spontanée la mesure était rendue objective par la détermination du nombre de passages des poissons devant une cellule photoélectrique traversée par un faisceau lumineux. La probabilité des résultats était calculée par la méthode de Fisher [9].

On a étudié, à des concentrations diverses, soit des dépresseurs centraux : hypnotiques (butobarbital sodique, chloral) ou neuroleptiques (chlorpromazine, réserpine), soit des stimulants centraux : médullaires (strychnine) ou corticaux (*d*-amphétamine). Les essais ont été réalisés sur le cyprin doré (*Carassius auratus*) et le cyprin bronzé (*Carassius vulgaris* Mills) de 7,5 à 9,5 cm de longueur. Les produits étaient administrés, soit par dissolution dans l'eau d'immersion, soit par injection dans la cavité générale. On observait les poissons, soit isolés, soit en groupe de quatre.

RÉSULTATS. — 1° *Poisson isolé.* — Le tableau I compare l'effet des divers modificateurs du système nerveux central dissous dans l'eau d'immersion. Les neuroleptiques comme les hypnotiques perturbent l'équilibre; seuls les hypnotiques immobilisent le cyprin d'une manière durable. Même à des concentrations élevées et même très tardivement, les neuroleptiques à doses non toxiques, se bornent à ralentir la nage ou à arrêter sporadiquement les mouvements des nageoires; ils potentialisent l'effet du butobarbital. La strychnine se différencie de la *d*-amphétamine par des phénomènes de convulsion provoquée et par la rigidité des nageoires

TABLEAU I.

Effet comparé des modificateurs du système nerveux central chez le Cyprin.

Méthode d'immersion.

	Chlorpromazine.	Réserpine.	Butobarbital.	Choral.	Strychnine.	D-Amphétamine.
Concentration de la solution (°/₀₀)	0,01	0,005	2	3	0,01	0,5
Nombre de poissons	51	10	83	10	23	42
Équilibre	Perturbé	Perturbé	Perturbé	Perturbé	Perturbé	Légèrement perturbé
Stupeur	+	+	+	+	+	+
Position	Oblique à 45° tête en haut	Normale	Horizontale	Normale	Normale	Oblique à 45° tête en bas
Comportement	Normal	Normal	Catalepsie	Catalepsie	Légère rigidité, convulsions provoquées	Normal
Motilité	Ralentie sporadiquement	Ralentie sporadiquement	Arrêtée	Arrêtée	Accélérée	Accélérée avec périodes d'accalmies
Motilité des nageoires	Normale	Normale	Nulle	Nulle	Normale, extension	Normale
Action sur les mélanophores (cyprin bronzé)	Contraction	Contraction fugace	Dilatation intense	Dilatation	Nulle	Contraction

en extension. La dilatation des mélanophores qu'exerce le butobarbital s'oppose à l'effet constricteur durable de la chlorpromazine et fugace de la réserpine.

2° *Effet de groupe du butobarbital.* — A des concentrations variant entre 0,5 et 2 °/₀₀ sur 131 poissons le butobarbital sodique dissous dans l'eau d'immersion, diminue la motilité, mesurée au motilimètre, aussi bien du cyprin isolé que des poissons en groupe. Les résultats sont illustrés dans la figure 1. Il en est de même si le butobarbital est injecté dans la cavité générale du cyprin aux doses de 0,5 mg par 10 g de poids corporel; la diminution de la motilité s'observe chez 16 poissons groupés comme chez six poissons isolés.

Ces résultats, dont la probabilité est établie par le calcul statistique ($P = 0{,}02$), s'opposent au phénomène d'inversion d'action des barbituriques par le groupement, décrits par Brown (10) chez la Souris (11).

Dans une seconde série d'expériences réalisée sur 45 cyprins bronzés, toutefois l'immersion des poissons dans une solution de butobarbital sodique de concentration élevée (5 °/₀₀) et déjà toxique, produit une hypomotilité sur le poisson isolé mais une hypermotilité sur les poissons en groupe. Les résultats apparaissent dans la figure 2.

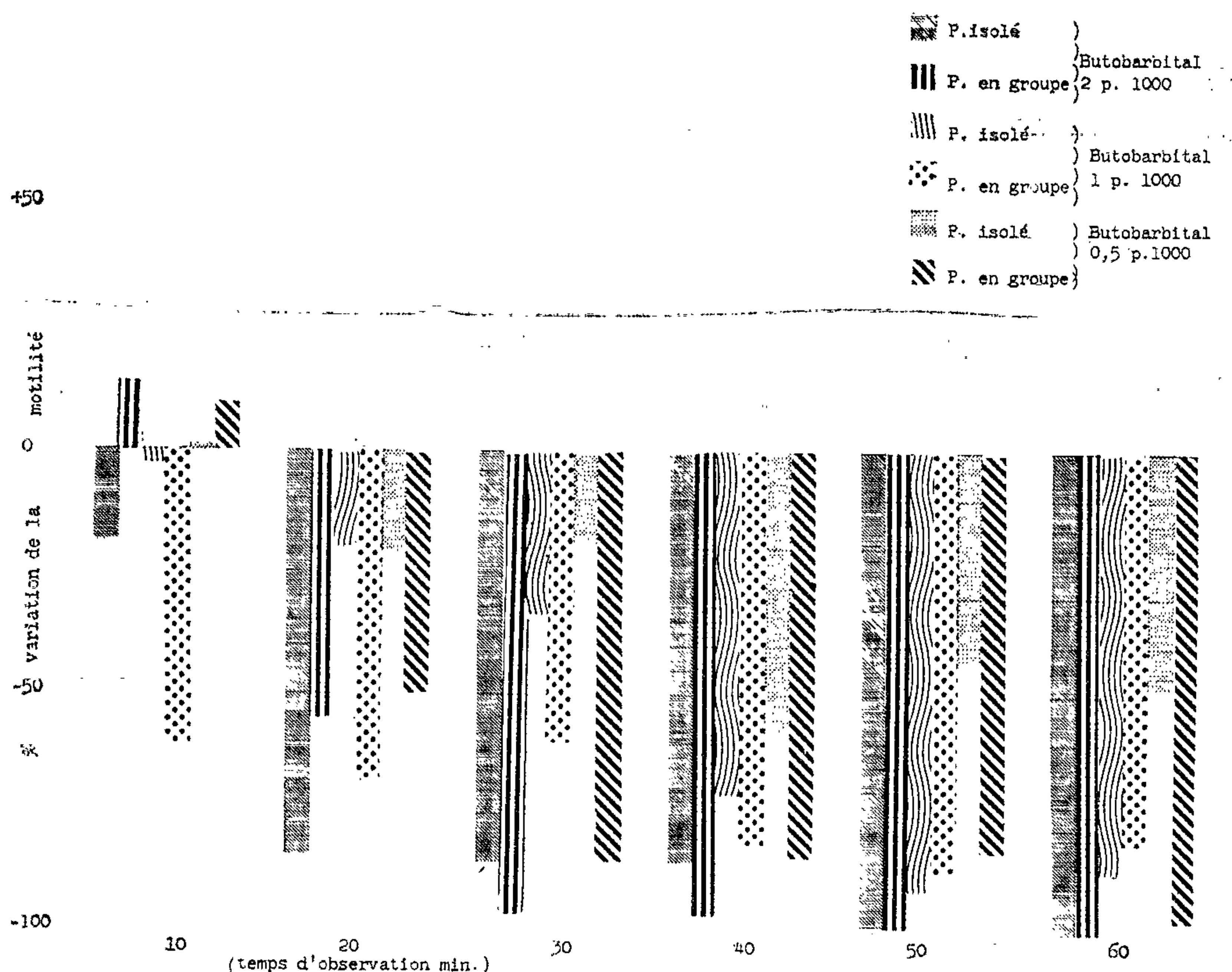


Fig. 1. — Poissons immersion.

3° *Effet de groupe de la d-amphétamine et de la chlorpromazine.* — Sur 32 cyprins en groupe, le *d*-amphétamine ne produit pas les phénomènes d'hyperexcitation et d'accroissement de toxicité décrits par Chance [12] sur la souris et confirmés par l'un d'entre nous [13] sur cette espèce animale. Dans nos essais sur 63 cyprins, le DL_{50} de la *d*-amphétamine est voisine chez le poisson isolé et les poissons en groupe.

De même sur 32 cyprins groupés, la toxicité de la chlorpromazine apparaît tout à fait comparable à celle notée sur 24 poissons isolés.

Ainsi, tous ces résultats sont en contradiction apparente avec ceux obtenus par Drzewina et Bohn [14] sur des larves de *Rana fusca*, qui groupées apparaissent moins sensibles à un agent nocif, tel que l'argent colloïdal, que les animaux isolés. Aucune commune mesure, toutefois, n'existe entre ces intéressantes expériences et les nôtres.

En bref, en contraste avec les neuroleptiques, les hypnotiques ralentissent la motilité des cyprins isolés et, à forte dose, accélèrent celle des cyprins

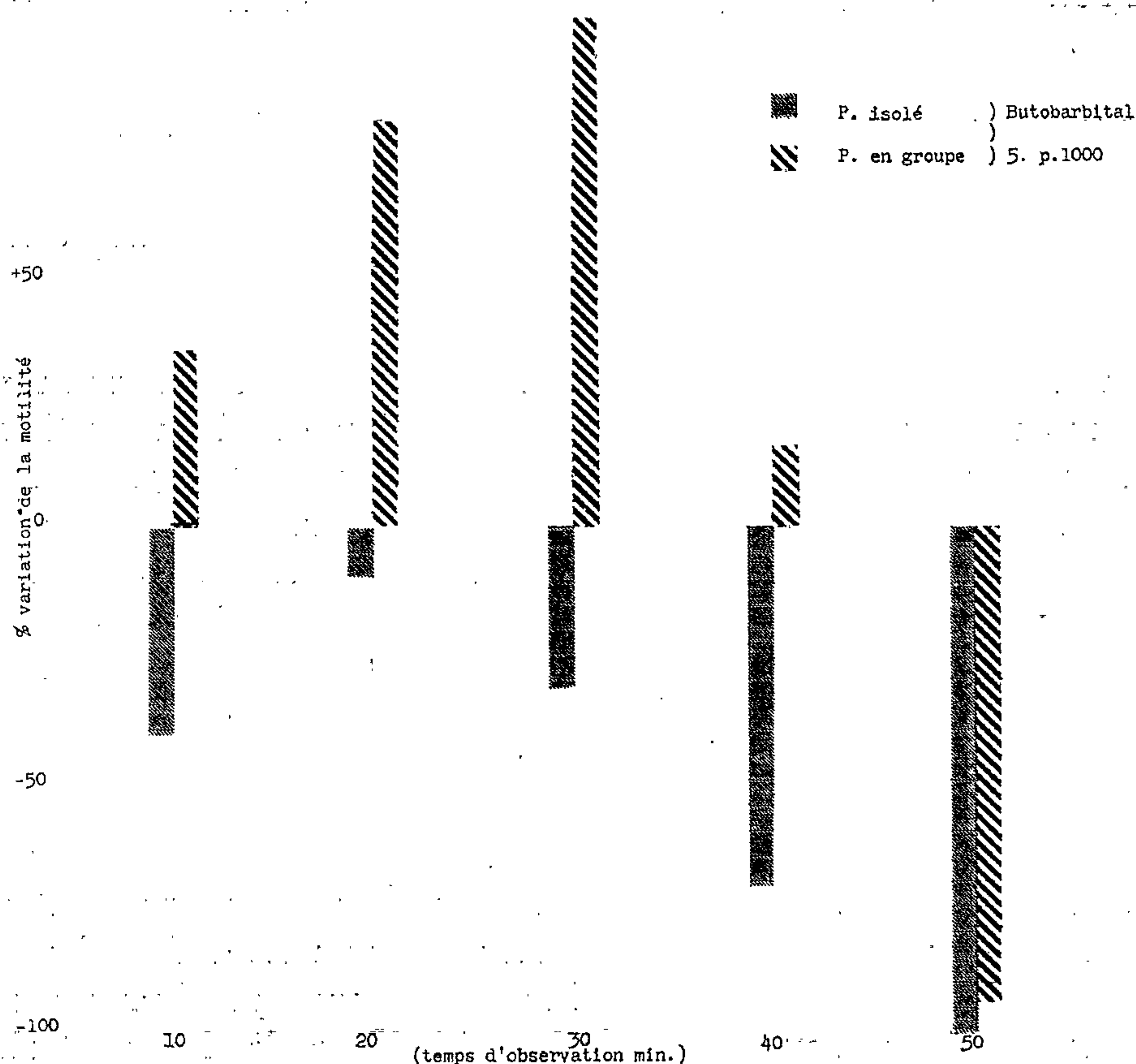


Fig. 2. — Poissons immersion.

groupés. La toxicité du butobarbital, de la chlorpromazine et de la *d*-amphétamine n'est pas moindre chez les cyprins groupés que chez les cyprins isolés.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) P. Portier et J. Lopez-Lomba, *C. R. Soc. Biol.*, 87, 1922, p. 1165.

(2) L. Binet, *Ann. Inst. Océan.*, 18, 1938, p. 1.

(3) J. Levy et R. Cahen, *Bull. Soc. Ther.*, 8, 1930, p. 7.

(4) M. Tiffeneau et R. Cahen, *C. R. Soc. Biol.*, 128, 1938, p. 1058.

(5) J. R. Boissier et J. Pagny, *Thérapie*, 14, 1959, p. 324.

(6) E. J. Walaszek et L. Abood, *Science*, 124, 1956, p. 441.

(7) M. Bouchardy, *Pharm. Acta Helvetiæ*, 28, 1953, p. 183.

(8) E. Bachrach, *C. R. Soc. Biol.*, 84, 1921, p. 357.

(9) R. A. Fisher, *Statistical methods for Research Workers. Oliver and Boyd*, Edinburgh, 1942.

(10) B. Brown, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 66, 1957, p. 677.

(11) Nous avons confirmé les résultats de Brown; chez 160 souris, l'injection intrapéritonéale de 40-50 mg/kg et l'administration gastrique de 80-120 mg/kg de butobarbital sodique, doses très éloignées de la DL_{50}, diminuent la motilité des animaux isolés, tandis qu'elles l'augmentent chez les animaux groupés.

(12) M. R. Chance, *J. Pharm. Exper. Therap.*, 87, 1946, p. 215.

(13) R. Cahen, J. Montagne et J. Pessonnier, *Thérapie*, 17, 1962, (sous presse).

(14) A. Drzewina et G. Bohn, *Comptes rendus*, 172, 1957, p. 677.

VIROLOGIE. — *Préparation d'un sérum antipoliomyélitique chez le Cheval.* Note (*) de M. **Marcel Raynaud**, Mlle **Monique Digeon**, MM. **Pierre Lépine**, **Louis Nicol**, **René Corvazier** et **Maurice Cheyroux.**

Il est possible d'obtenir chez le Cheval des sérums ayant des titres élevés d'anticorps neutralisants à condition d'employer pour l'immunisation des doses très élevées de virus poliomyélitique concentré, adsorbé et inactivé.

Les recherches effectuées par l'un d'entre nous [1] sur la réaction toxine-antitoxine nous ont conduits à penser [2] que l'insuccès de la sérothérapie antivirale pouvait être dû à l'insuffisance des doses d'antigène utilisées jusqu'à ce jour pour l'immunisation des animaux. Nous avons donc entrepris d'immuniser divers chevaux avec des doses élevées d'antigène viral : nous avons choisi à cet effet le virus poliomyélitique de type 1 inactivé par le formol et la β-propiolactone. Le titre du virus avant inactivation et le titre neutralisant des sérums ont été déterminés, en utilisant le pouvoir cytopathogène du virus pour les cultures de cellules KB, par la méthode cinétique de séroneutralisation [3]. La destruction des cellules a été observée par examen microscopique grâce au microscope inversé Leitz. Tous les titrages ayant été réalisés dans des conditions exactement comparables entre elles, les valeurs obtenues permettent de suivre fidèlement l'évolution du titre neutralisant au cours de l'immunisation. Nous pensons cependant que la relation réelle entre le titre neutralisant du sérum et la concentration en anticorps antipoliomyélitiques ne sera connue avec précision qu'après l'étude quantitative que nous avons entreprise de la réaction entre le virus poliomyélitique et les anticorps homologues.

Le virus poliomyélitique obtenu par culture sur rein de singe, avait un titre de 10^{-4} à 10^{-5} [exprimé selon la référence [3]]. La concentration, indispensable pour le type d'immunisation que nous voulions réaliser, a été effectuée, soit sur du virus vivant, soit sur du vaccin (virus inactivé non concentré).

Le virus vivant a été concentré par deux méthodes : 1° par ultrafiltration [4]; 2° par précipitation par l'acide ribonucléique [5]. Le vaccin a été concentré, soit par les techniques 1° et 2°, soit par adsorption sur un précipité de phosphate de calcium formé au sein de la suspension de virus inactivé, selon des modalités analogues à celles que nous utilisons pour la préparation d'anatoxines adsorbées [6].

Le cheval dont l'immunisation est rapportée ici (n° 742), a reçu aux mois de juin et juillet 1961, en 12 injections intramusculaires, une dose totale de vaccin concentré adsorbé sur phosphate de calcium correspondant à 100 l de vaccin non concentré. Son titre neutralisant était

seulement de 1/1000 à la fin de cette première immunisation massive. Il reçut ensuite une injection de rappel en octobre 1961, injection qui amena son titre neutralisant à 1/10 000. Ce dernier diminua ensuite lentement : il était de 1/2 000 en janvier 1962. Une deuxième hyperimmunisation au cours de laquelle fut administrée une dose de vaccin concentré correspondant à 150 l de vaccin non concentré, a fait alors monter son titre neutralisant à 1/100 000. Rappelons qu'après une bonne immunisation chez l'Homme par plusieurs doses de vaccin ordinaire non concentré, le titre des anticorps neutralisants est compris entre 1/80 et 1/1000, lorsque le pouvoir neutralisant est mesuré par la méthode que nous avons utilisée ([3]).

Il est donc possible d'obtenir des titres élevés d'anticorps neutralisants antipoliomyélitiques chez le Cheval à condition d'employer des doses très élevées de virus inactivé concentré adsorbé sur phosphate de calcium et d'effectuer l'hyperimmunisation après une assez longue période de repos faisant suite à une immunisation ayant permis l'établissement d'une immunité de base artificielle solide. Les doses d'antigène utilisées dans notre expérience sont peut-être beaucoup plus élevées que les doses minimales nécessaires qui seront déterminées dans des expériences ultérieures.

L'action thérapeutique éventuelle, curative ou préventive, de ce nouveau type de sérum antipoliomyélitique est à l'étude.

(*) Séance du 2 avril 1962.

([1]) M. RAYNAUD et E. H. RELYVELD, *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 636.
([2]) M. RAYNAUD, *Henry Ford Hosp. Intern. Symp., Mechanisms of Hypersensitivity*, 1 vol. Little, Brown and C°, Boston, 1959, p. 27.
([3]) P. LÉPINE, R. ROGER et A. ROGER, *Bull. Org. Mond. Santé*, 20, 1959, p. 563.
([4]) J. J. QUIGLEY, *Amer. J. Hyg.*, 20, 1934, p. 218.
([5]) M. R. HILLEMAN et alt., *Acad. of New Jersey Special Bulletin*, 6, 1960, p. 1.
([6]) M. RAYNAUD, E. H. RELYVELD, A. TURPIN et R. MANGALO, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 60.

(Laboratoire d'Immunochimie Institut Pasteur, annexe de Garches et Service des Virus, Institut Pasteur, Paris.)

ALGOLOGIE. — *Sur le développement du* Petalonia fascia (*Mueller*) *Kuntze et du* Scytosiphon lomentaria (*Lyngbye*) *Endlicher.* Note (*) de M. **Pierre Dangeard.**

L'étude du développement des zoïdes issus des sporocystes pluriloculaires chez le *Petalonia fascia* (Mueller) Kuntze et chez le *Scytosiphon lomentaria* (Lyngbye) Endlicher a confirmé l'existence de protonémas producteurs de plantules chez ces deux Scytosiphonacées.

La découverte, signalée récemment ([1]), de pléthysmothalles portant des sporocystes uniloculaires, dans le développement du *P. zosterifolia* (Reinke) Kuntze, nous a conduit à une étude conduite parallèlement, d'une part du *Petalonia fascia* (Mueller) Kuntze, espèce réputée voisine du *P. zosterifolia*, d'autre part du *Scytosiphon lomentaria* (Lyngbye) Endlicher, type de la famille des Scytosiphonacées. On pouvait en effet se demander si, instruit par l'exemple du *P. zosterifolia*, nous ne pourrions pas montrer l'existence de pléthysmothalles à sporocystes uniloculaires jusque là méconnue chez ces algues.

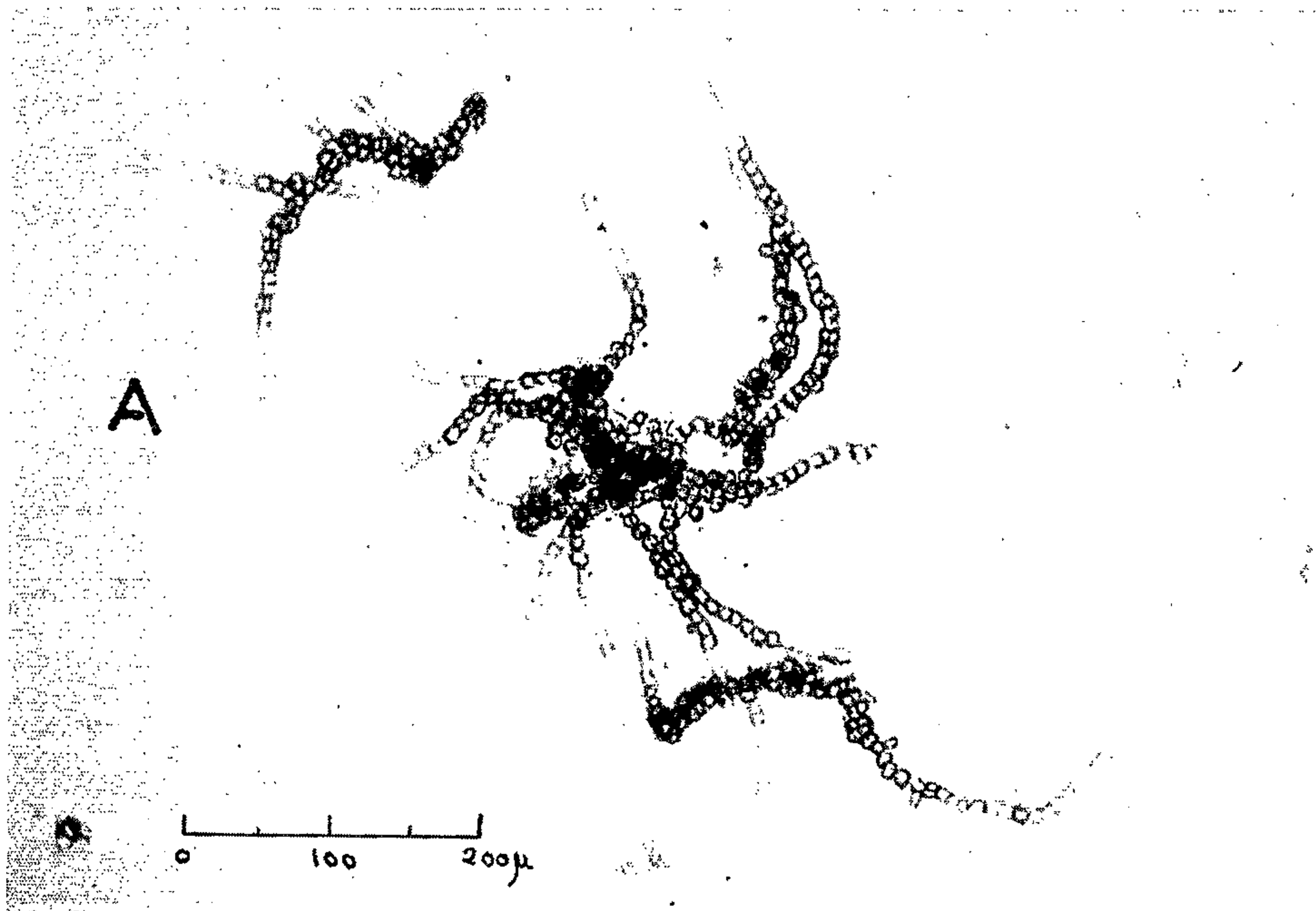
A vrai dire l'espoir était malgré tout assez faible de faire cette découverte étant donné que *P. fascia*, comme le *Scytosiphon*, furent étudiés avec grand soin il y a une trentaine d'années par C. Sauvageau ([3]), tout d'abord, puis par H. Kylin ([2]). Chez le *P. fascia*, le premier savant obtint un protonéma producteur de plantules et non un pléthysmothalle et les travaux de Kylin confirmèrent ce résultat. Chez le *Scytosiphon*, les cultures entreprises par Sauvageau demeurèrent stériles et furent donc incomplètes, celles de Kylin montrèrent l'existence d'un protonéma producteur de plantules, lesquelles formèrent à leur tour des sporocytes pluriloculaires comme les plantes de la nature.

Disons tout de suite que nos résultats confirment ceux obtenus par nos prédécesseurs. Malgré des recherches attentives orientées vers les stades et les structures susceptibles de produire des sporanges, nous n'avons vu aucune fructification uniloculaire ou pluriloculaire sur les thalles de germination, alors qu'ils forment par contre des plantules très nombreuses à développement direct : ce sont donc bien des protonémas, suivant la terminologie de Sauvageau et non des prothalles ou des pléthysmothalles.

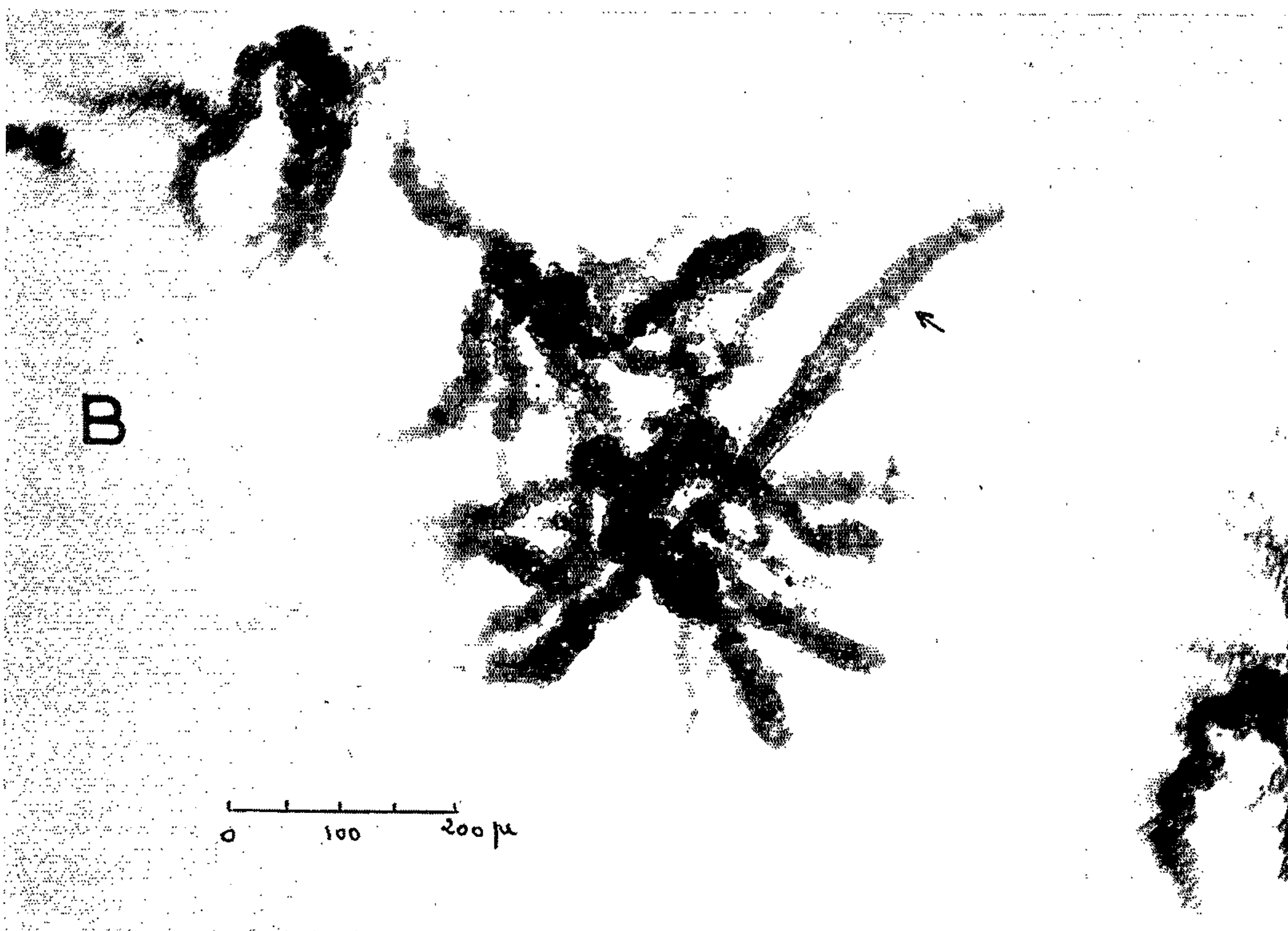
Ce résultat accentue évidemment la différence qui existe entre le développement du *P. zosterifolia*, tel que nous l'avons fait connaître, et celui des deux autres Scytosiphonacées. Néanmoins la possibilité subsiste évidemment de combler cette disparité, car, d'une part les cultures ont été trop peu nombreuses jusqu'ici et limitées à une période trop brève de l'année, d'autre part on sait que certains auteurs ont vu les zoïdes de *Scytosiphon* se comporter comme des gamètes et copuler entre eux, résultat

PLANCHE I.

Petalonia fascia (Müller) Kuntze.



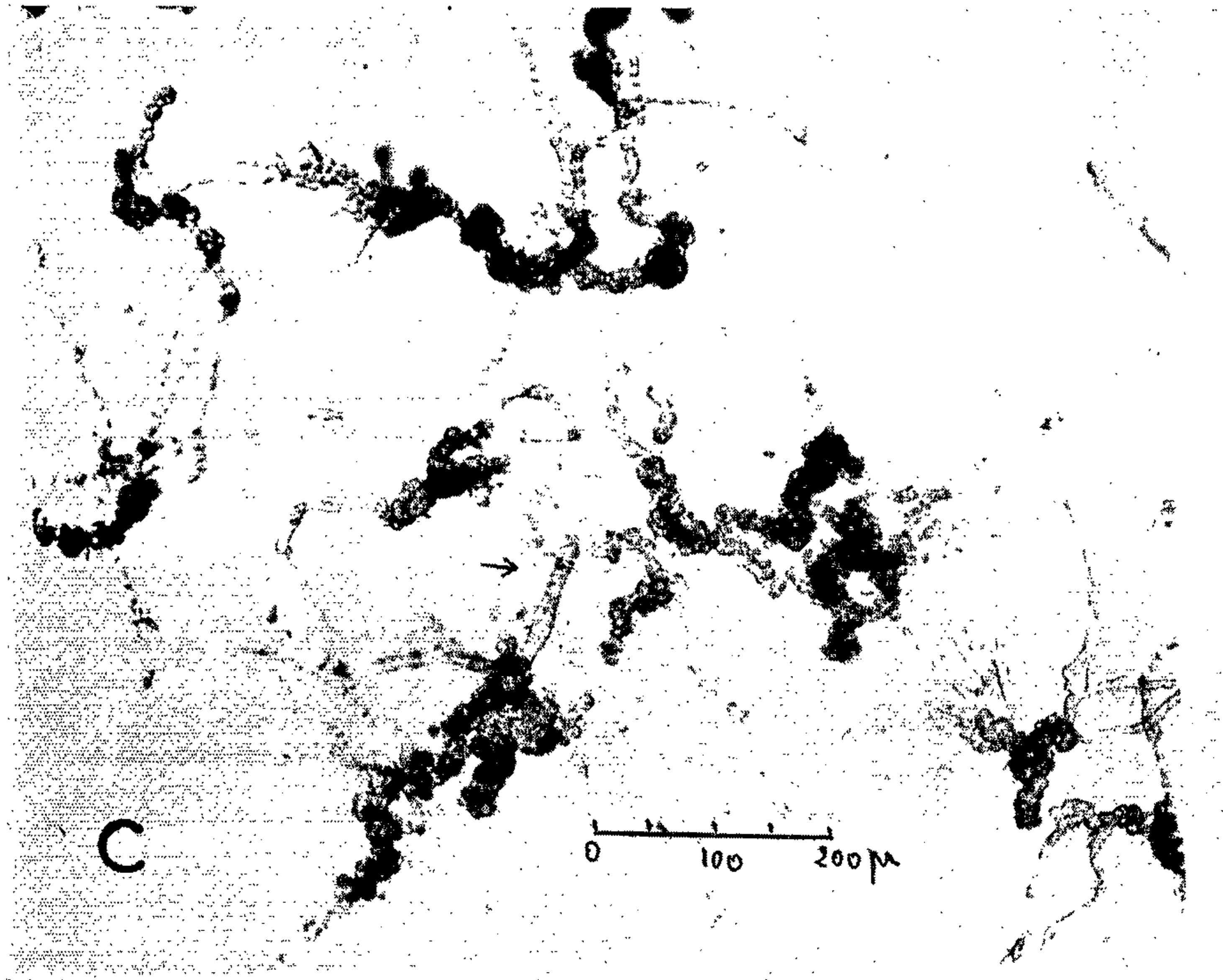
A. Protonémas âgés de 16 jours : ils sont du type filamenteux, ramifiés et montrent le début des formations glomérulaires.



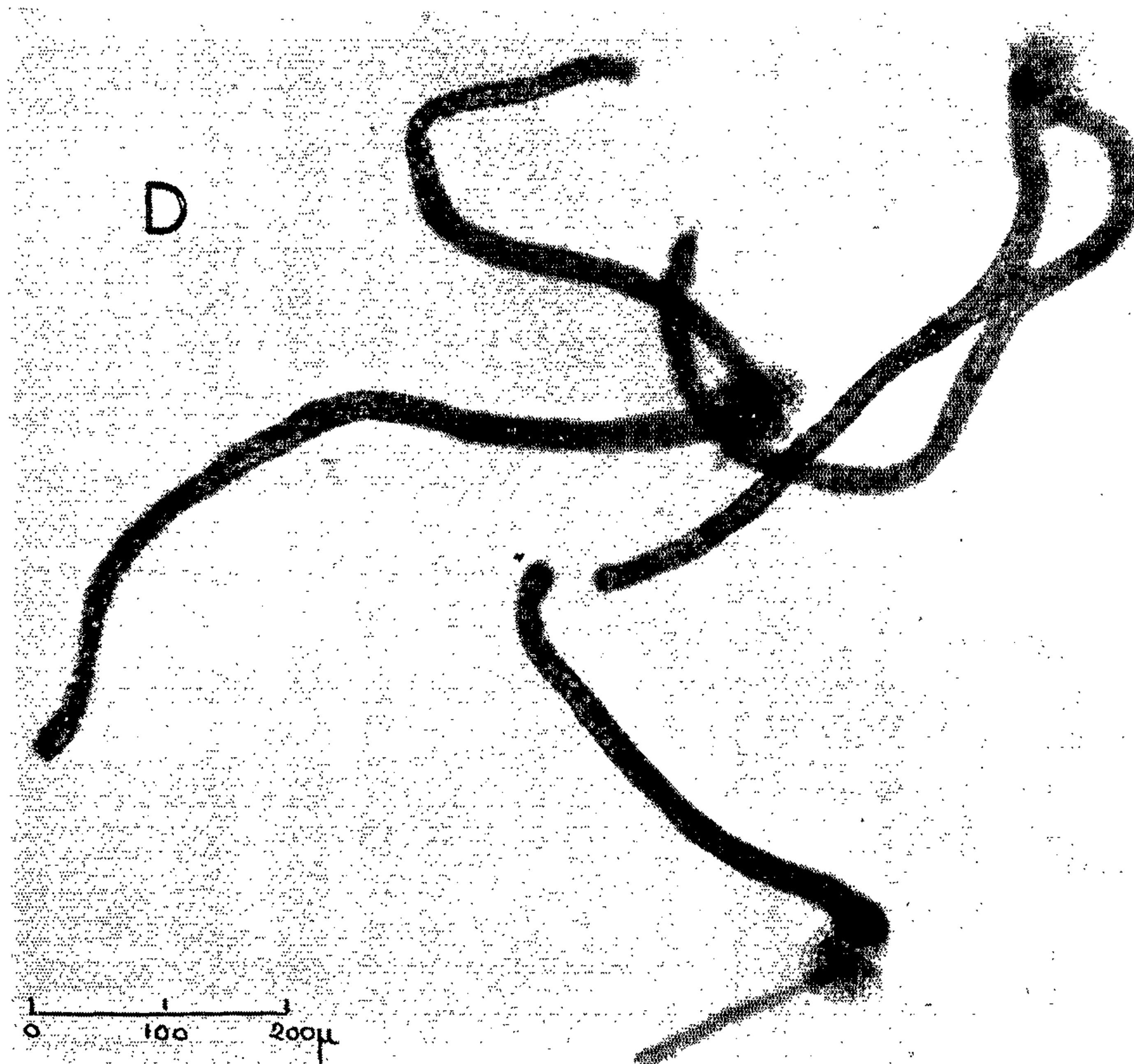
B. Protonémas âgés de 26 jours ayant produit des formations glomérulaires (foncées); une plantule (flèche) se voit sur l'un d'eux.

Planche II.

Scytosiphon lomentaria (Lyngbye) Endlicher



C. Protonémas âgés de 17 jours ayant produit des formations glomérulaires (foncées); une plantule (flèche) se voit sur l'un d'eux.



D. Trois protonémas âgés de 16 jours dans une autre série de cultures : ils sont du type discoïde (myrionématoïde) régulier et produisent chacun deux plantules filamenteuses déjà longues.

qui, à tout le moins, peut inciter à des conclusions prudentes. Nous savons également, d'après des observations récentes, que les sporocystes uniloculaires de *P. zosterifolia* ne sont pas nécessairement le siège d'une méiose ([4]).

Les *Petalonia fascia* et les *Scytosiphon* utilisés pour nos cultures ont été récoltés à Soulac. La première espèce est abondante sur des blocs battus, au voisinage ou en mélange avec le *P. zosterifolia*. Le *Scytosiphon lomentaria* se développe lui, particulièrement sur les bords des bassins de retenue; il y atteint plusieurs décimètres de longueur avec un thalle de la forme typique présentant des étranglements caractéristiques. Dans des cuvettes plates et peu profondes, par contre, le *Scytosiphon*, moins développé, peut être dépourvu de constrictions. Il pourrait être alors, dans un examen très superficiel, confondu, par sa taille et sa couleur avec le *P. zosterifolia*. Ce dernier, toutefois, ne semble pas pouvoir vivre en cuvette, et il affectionne les pans de roches soumis au choc direct des vagues.

Les zoïdes observés, tant chez le *P. fascia* que chez le *Scytosiphon*, n'ont jamais montré le caractère de gamètes.

Nos tentatives pour observer éventuellement une copulation ont donné un résultat négatif.

Ces zoïdes germent, par contre, facilement et immédiatement, et trois séries de cultures ont été entreprises : l'une en janvier, les deux autres en février à 15 jours d'intervalle. Toutes ces cultures ont donné des résultats comparables et le développement a été rapide : c'est ainsi que la série de cultures de janvier a permis d'obtenir des plantules, devenues fertiles en mars et dont les zoïdes ont engendré une deuxième génération de plantules en moins de 15 jours.

Les protonémas, aussi bien chez le *P. fascia* que chez le *Scytosiphon*, sont assez variables d'aspect, différant les uns des autres suivant l'importance des régions filamenteuses, des régions glomérulaires ou des régions discoïdes myrionématoïdes qu'on y rencontre. Le protonéma peut se réduire dans certains cas, presque entièrement à un disque régulier, myrionématoïde, d'où partent les plantules, en particulier chez le *Scytosiphon* (*fig.* D, *pl.* 2).

Chez cette dernière algue le protonéma, formé surtout de régions protubérantes glomérulaires (broussins), ou de formations myrionématoïdes, semble mal adapté à la production de sporanges uniloculaires, car ceux-ci, comme nous l'avons vu chez le *P. zosterifolia*, ne se forment pas sur de telles régions. Chez le *P. fascia* l'existence assez souvent de régions à ramifications pectinées, qui sont le lieu habituel de la production des sporanges uniloculaires nous faisait espérer d'en rencontrer, mais la recherche a été infructueuse. Quant aux plantules, elles se forment aussi bien aux dépens des cellules appartenant à des glomérules que de cellules appartenant à des disques myrionématoïdes. Il en est de même pour les poils, souvent très développés sur les protonémas.

Cette étude a permis d'apporter au développement du *P. fascia* et du *Scytosiphon lomentaria* des précisions nouvelles, montrant en particulier le polymorphisme des formations juvéniles (protonémas). Mais le résultat essentiel, c'est que, confirmant les résultats obtenus par nos prédécesseurs sur l'existence d'un protonéma, elle a pour conséquence de souligner pour l'instant le caractère singulier du développement chez le *P. zosterifolia*.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) P. Dangeard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1895.

(2) H. Kylin, *Lunds Univers. Arsskr.*, 29, 1933, p. 1702.

(3) C. Sauvageau, *Bull. Stat. biol. d'Arcachon*, 26, 1929, p. 253-420.

(4) Depuis que nous avons fait connaître l'existence de sporocystes uniloculaires dans le cycle évolutif du *P. zosterifolia* nous avons suivi, pendant deux générations, le développement des zoïdes issus de ces sporocystes. Or, contrairement aux prévisions, ceux-ci ont donné des pléthysmothalles semblables aux premiers et produisant comme eux des plantules et des sporocystes uniloculaires. Cela n'interdit pas de considérer ces plétysmothalles comme diploïdes, mais la méïose n'a pas lieu évidemment dans les sporocystes uniloculaires, au moins ceux des premières générations.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur les groupes de cohomotopie dans les espaces de Banach. Constructions générales.* Note (*) de M. **Kazimierz Gęba**, présentée par M. Jean Leray.

Soit E^∞ un espace de Banach de dimension infinie et $\{E^{\infty-n}\}$ $(n = 1, 2, \ldots)$ une suite décroissante de sous-espaces de E^∞ telle que $E^{\infty-n}$ soit de codimension n et qu'un point $q \neq 0$ vérifie : $q \in \bigcap_{n=0} E^{\infty-n}$.

Soient

$$Q = \{x \in E^\infty;\ x = t.q,\ t \geqq 0\}, \qquad P^{\infty-n} = E^{\infty-n} - \{0\}, \qquad Q^{\infty-n} = E^{\infty-n} - Q.$$

Soit (X, A), $(Y, B) \subset E^\infty$. On appelle *champ vectoriel compact* de (X, A) dans (Y, B) toute application $f : (X, A) \to (Y, B)$ qui soit sous la forme

$$f(x) = x - F(x), \qquad x \in X,$$

où $F : X \to E^\infty$ est une application compacte [1]. Nous notons $\mathfrak{L}(X, A; Y, B)$ l'ensemble des champs compacts de (X, A) dans (Y, B).

Soient $f, g : (X, A) \to (Y, B)$ deux champs vectoriels compacts. On dit que f et g sont *homotopes* s'il existe une application $h : (X \times I, A \times I) \to (Y, B)$ telle que :

(i) $h(x, 0) = f(x)$, $h(x, 1) = g(x)$ pour tout $x \in X$;

(ii) $h(x, t) = x - H(x, t)$ pour tout $(x, t) \in X \times I$,

où $H : X \times I \to E^\infty$ est une application compacte. Nous notons $[f]$ la classe d'homotopie du champ f (c'est-à-dire l'ensemble de tous les champs compacts homotopes à f). Nous classons les éléments de $\mathfrak{L}(X, A; Y, B)$ en classes d'homotopie. Dans le cas où $(Y, B) = (P^{\infty-n}, Q^{\infty-n})$ nous désignons la famille de ces classes par $\pi^{\infty-n}(X, A)$.

Nous notons $\mathcal{E}$ la h-catégorie [2], dont les objets sont des sous-ensemble fermés et bornés et dont les applications sont des champs compacts avec la relation d'homotopie des champs compacts.

Définition de l'addition cohomotopique dans $\pi^{\infty-n}(X, A)$. — (X, A) étant un couple fermé et borné de E^∞, soient $\alpha, \beta \in \pi^{\infty-n}(X, A)$, et $f_\alpha \in \alpha$, $f_\beta \in \beta$, $f_\alpha(x) = x - F_\alpha(x)$, $f_\beta(x) = x - F_\beta(x)$, $x \in X$.

Sans restreindre la généralité on peut admettre que F_α et $F_\beta : X \to E_m$, où E_m est un sous-espace de E^∞ à m-dimensions tel que

(i) $\dim(E_m \cap E^{\infty-n}) > n + 4$;

(ii) E^∞ est engendré par E_m et $E^{\infty-n}$;

(iii) $q \in E_m$.

Soient

$$(X_{(m)}, A_{(m)}) = (X \cap E_m, A \cap E_m), \qquad f_{\alpha(m)} = f_\alpha \mid X_{(m)}, f_{\beta(m)} = f_\beta \mid X_{(m)}.$$

Soit $E_k = E_m \cap E^{\infty-n}$, $k = \dim E_k$, $k = m - n$. On a

$$f_{\alpha(m)}, f_{\beta(m)} : \quad (X_{(m)}, A_{(m)}) \to (E_k - \{o\}, E_k - Q).$$

Puisque $2k > m$, $[f_{\alpha(m)}]$, $[f_{\beta(m)}] \in \pi^{k-1}(X_{(m)}, A_{(m)})$ où $\pi^{k-1}(X_{(m)}, A_{(m)})$ désigne le $(k-1)^{\text{ième}}$ groupe de cohomotopie de $(X_{(m)}, A_{(m)})$ (³).

Soit $f_{(\alpha+\beta)(m)} : (X_{(m)}, A_{(m)}) \to (E_k - \{o\}, E_k - Q)$ une application telle que

$$[f_{(\alpha+\beta)(m)}] = [f_{\alpha(m)}] + [f_{\beta(m)}] \in \pi^{k-1}(X_{(m)}, A_{(m)}).$$

L'application $f_{(\alpha+\beta)(m)}$ se laisse étendre à un champ vectoriel compact $f_{(\alpha+\beta)} : (X, A) \to (P^{\infty-n}, Q^{\infty-n})$, sur (X, A) dans $(P^{\infty-n}, Q^{\infty-n})$. Posons

$$\alpha + \beta = [f_\alpha] + [f_\beta] = [f_{(\alpha+\beta)}] \in \pi^{\infty-n}(X, A).$$

La classe d'homotopie $f_{(\alpha+\beta)}$ est déterminée de façon univoque : elle ne dépend que des classes d'homotopie f_α et f_β. On appelle composition $(\alpha, \beta) \to \alpha + \beta$ l'addition cohomotopique des classes.

THÉORÈME 1. — *L'addition cohomotopique des classes* α, $\beta \in \pi^{\infty-n}(X, A)$ *définit sur* $\pi^{\infty-n}(X, A)$ *une loi du groupe abélien. Les groupes* $\pi^{\infty-n}(X, A)$ *ne dépendent pas (à un isomorphisme près) de la suite des sous-espaces* $\{E^{\infty-n}\}$.

Homomorphisme induit, opérateur de cobord, et théorème fondamental. — Soient (X, A), (Y, B) deux couples bornés et fermés de E^∞ et $f : (X, A) \to (Y, B)$ un champ compact. Si $\alpha \in \pi^{\infty-n}(Y, B)$ et $g_\alpha \in \alpha$ on a $g_\alpha f \in \mathfrak{C}(X, A; P^{\infty-n}, Q^{\infty-n})$.

La classe d'homotopie $[g_\alpha f]$ est déterminée de façon univoque : elle ne dépend que de la classe d'homotopie de α. Il en résulte que f définit une application

$$f^* : \quad \pi^{\infty-n}(Y, B) \to \pi^{\infty-n}(X, A)$$

définie par

$$f^*(\alpha) = [g_\alpha f].$$

Pour (X, A) donné on définit de façon analogue l'opérateur de cobord

$$\delta : \quad \pi^{\infty-n}(A) \to \pi^{\infty-n+1}(X, A).$$

THÉORÈME 2. — *Les applications* f^* *et* δ *sont des homomorphismes.*

On a le théorème fondamental :

THÉORÈME 3. — *Le foncteur contravariant* $\{\pi^{\infty-n}, f^*, \delta\}$ *défini sur* $\mathcal{E}$ *satisfait tous les axiomes de la théorie de cohomologie d'Eilenberg-Steenrod.*

En particulier, on a la suite exacte

$$\ldots \to \pi^{\infty-n}(X, A) \xrightarrow{j^*} \pi^{\infty-n}(X) \xrightarrow{i^*} \pi^{\infty-n}(A) \xrightarrow{\delta} \pi^{\infty-n+1}(X, A) \to \ldots$$

et pour chaque $f \in \mathfrak{C}(X, A; Y, B)$ on a l'homomorphisme induit des suites exactes :

$$\begin{array}{ccccccccc}
\ldots \to & \pi^{\infty-n}(Y, B) & \xrightarrow{j^*} & \pi^{\infty-n}(Y) & \xrightarrow{i^*} & \pi^{\infty-n}(B) & \xrightarrow{\delta} & \pi^{\infty-n+1}(Y, B) & \to \ldots \\
& \downarrow f^* & & \downarrow f^* & & \downarrow f^* & & \downarrow f^* & \\
\ldots \to & \pi^{\infty-n}(X, A) & \xrightarrow{j^*} & \pi^{\infty-n}(X) & \xrightarrow{i^*} & \pi^{\infty-n}(A) & \xrightarrow{\delta} & \pi^{\infty-n+1}(X, A) & \to \ldots
\end{array}$$

Soient (X, A) et (Y, B) deux couples fermés et bornés de E^{∞}. On dit que (X, A) et (Y, B) sont *homéomorphes au sens étroit* s'il existe une application biunivoque et bicontinue de (X, A) sur (Y, B) telle que $h \in \mathfrak{L}$ (X, A; Y, B).

On en déduit le théorème d'invariance.

COROLLAIRE. — *Si* (X, A) *et* (Y, B) *sont homéomorphes au sens étroit on a l'isomorphisme*

$$\pi^{\infty-n}(X, A) \approx \pi^{\infty-n}(Y, B)$$

pour tout $n = 0, 1, 2\ldots.$

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) C'est-à-dire F (X) est relativement compact.

(2) *Voir* S. EILENBERG et N. E. STEENROD, *Foundations of Algebraic Topology*, Princeton University Press, 1952.

(3) *Voir* par exemple : E. H. SPANIER, *Ann. Math.*, 50, 1949, p. 203-245.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'effectivité des séries de base de polynomes.* Note (*) de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

J'ai donné dans une Note précédente (1) une définition des séries de base qui synthétise celles données par MM. Whittaker d'une part, Boas et Buck d'autre part. Je me propose ici de donner des conditions nécessaires et suffisantes pour que ces séries de base soient effectives.

1. Définitions. — $\mathcal{A}(E)$ représente un espace vectoriel de fonctions holomorphes dans un domaine D (resp. holomorphes locales sur une partie Δ de C) tel que $\infty \notin D$ (resp. telle que $\infty \in \Delta$) et à valeurs dans E. Nous supposons les conditions suivantes vérifiées :

E *est localement convexe complet.* [Nous supposons sa topologie définie par les semi-normes N_α ($\alpha \in I$).]

Il existe un espace vectoriel $\mathcal{A}$ *de fonctions holomorphes dans* D (*resp. holomorphes locales sur* Δ) *localement convexe séparé complet et tel que* $\mathcal{A}(E)$ *soit l'ensemble des fonctions définies sur* D (*resp. des fonctions holomorphes locales sur* Δ) *appartenant scalairement à* $\mathcal{A}$.

Si $\vec{e}'$ *décrit une partie équicontinue de* E', *dual de* E *et si* $\vec{f} \in \mathcal{A}(E)$, *alors la fonction* $z \to \langle \vec{f}(z), \vec{e}' \rangle$ *que nous représentons par* $\langle \vec{f}, \vec{e}' \rangle$ *décrit une partie bornée de* $\mathcal{A}$.

$\mathcal{A}(E)$ peut être identifié à un sous-espace de $\mathcal{L}(E', \mathcal{A})$ qui est l'espace des applications linéaires de E' dans $\mathcal{A}$ et nous supposerons de plus que :

La topologie de $\mathcal{A}(E)$ *est équivalente à la topologie de la convergence uniforme sur les parties équicontinues de* E'. Cette topologie est habituellement appelée topologie ε. Elle est définie par l'ensemble des semi-normes $N_{A'\alpha}$ ($A' \in \mathfrak{A}$ ensemble des parties équicontinues de E', $\alpha \in I$) :

$$N_{A'\alpha}(\vec{f}) = \sup_{\vec{e}' \in A'} N_\alpha(\langle \vec{f}, \vec{e}' \rangle).$$

L'ensemble $\mathcal{P}(E)$ *des polynomes de la variable* z *à coefficients dans* E *est partout dense dans* $\mathcal{A}(E)$.

Γ est un espace vectoriel topologique localement convexe séparé et u est une épijection continue de Γ sur $\mathcal{A}(E)$.

$Q = \{q_0, q_1, \ldots, q_m, \ldots\}$ est une base de polynomes à une variable z et à coefficients dans C.

$S_Q(E)$ est l'espace vectoriel des séries de la forme

$$\vec{s} = \sum_{m=0}^{\infty} \vec{s}_m q_m \qquad (\vec{s}_m \in E).$$

Il est isomorphe algébriquement à E^N, nous le supposerons muni de la topologie image de celle de l'espace produit E^N. Nous posons

$$\mathfrak{N}_{A'\alpha}(\vec{s}) = \sup_{0 \leq m' \leq m''} N_{A'\alpha}\left(\sum_{m=m'}^{m''} \vec{s}_m \otimes q_m\right) \qquad (A' \in \mathfrak{U}, \alpha \in I),$$

et nous désignons par $\Sigma(E)$ le sous-espace de $S_Q(E)$ formé par les éléments $\vec{s}$ tels que $\mathfrak{N}_{A'\alpha}(\vec{s}) < \infty$. Nous supposons $\Sigma(E)$ muni de la topologie définie par les semi-normes $\mathfrak{N}_{A'\alpha}$.

Enfin $\mathcal{K}(E)$ sera un sous-espace de $\Sigma(E)$ vérifiant les propriétés suivantes :

Toute série appartenant à $\mathcal{K}(E)$ *peut être considérée comme une série convergente dans* $\mathfrak{A}(E)$.

Si une série appartenant à $\mathcal{K}(E)$ *a au moins un de ses coefficients non nuls, sa somme dans* $\mathfrak{A}(E)$ *est différente de zéro.*

L'application θ qui à chaque série de $\mathcal{K}(E)$ associe sa somme dans $\mathfrak{A}(E)$ est donc une injection. Si l'on munit $\mathcal{K}(E)$ de sa topologie de sous-espace de $\Sigma(E)$, cette injection est continue. Lorsque $\mathcal{K}(E)$ est muni de la topologie induite par celle de $S_Q(E)$, il sera désigné par $\mathcal{K}_Q(E)$.

Π est un sous-espace vectoriel partout dense de Γ, isomorphe algébriquement à $\mathcal{K}(E)$ et φ_0 est l'application canonique de Π sur $\mathcal{K}(E)$.

Nous dirons que Γ, Π, $\mathcal{K}(E)$, u et φ_0 définissent un système de séries de base sur $\mathfrak{A}(E)$ si φ_0 est une application continue de Π dans $S_Q(E)$. Dans ces conditions, φ_0 se prolonge en une application linéaire continue φ de Γ dans $S_Q(E)$. Si $\gamma \in \Gamma$ et si $\vec{f} = u(\gamma)$, $\vec{s} = \varphi(\gamma)$, $\vec{s}$ est appelée la *série de base de* $\vec{f}$ *associée à* γ.

Soit

$$\sum_{m=0}^{\infty} \vec{a}_m q_m,$$

cette série; nous posons $\vec{a}_m = \varphi_m(\gamma)$. Alors pour que soit défini un système de séries de base, il faut et il suffit que les applications linéaires φ_m de Γ dans E soient continues.

Enfin nous dirons que *le système de séries de base est effectif* si $u = \theta\varphi$, autrement dit, si pour tout $\vec{f} \in \mathfrak{A}(E)$, toutes les séries de base de $\vec{f}$ convergent vers $\vec{f}$ dans $\mathfrak{A}(E)$.

2. L'effectivité des séries de base de polynomes.

Théorème 1. — *Si le système de séries de base défini précédemment est effectif, alors quelle que soit la partie complétante* (²) K *de* Γ, *quels que soient* $A' \in \mathfrak{U}$, $\alpha \in I$, *il existe* M *pouvant dépendre de* K, A', α *tel que pour tout* $\gamma \in K$, *on ait*

$$\mathfrak{N}_{A'\alpha}(\varphi(\gamma)) \leq M < \infty.$$

Nous désignons par $u_{m'm''}$ l'application linéaire

$$\gamma \rightarrow \sum_{m=m'}^{m''} \varphi_m(\gamma) \otimes q_m$$

de Γ dans $\mathcal{A}(E)$. Nous désignons par $v_{m'm''}$ l'application linéaire

$$\gamma \rightarrow \sum_{m=m'}^{m''} \varphi_m(\gamma) q_m$$

de Γ dans $\Sigma(E)$.

THÉORÈME 2. — *Si Γ est bornologique et complet et si le système de séries de base est effectif :*

1° *v est une application linéaire continue de Γ dans $\mathcal{K}(E)$;*

2° *les $v_{m'm''}$ forment un ensemble équicontinu d'applications linéaires de Γ dans $\Sigma(E)$;*

3° *les $u_{m'm''}$ forment un ensemble équicontinu d'applications linéaires de Γ dans $\mathcal{A}(E)$.*

Réciproquement on a :

THÉORÈME 3. — *Si $\mathcal{L}_c(\Gamma, \Sigma(E))$ [resp. $\mathcal{L}_c(\Gamma, \mathcal{A}(E))$] est l'espace vectoriel des applications linéaires continues de Γ dans $\Sigma(E)$ [resp. de Γ dans $\mathcal{A}(E)$] muni de la topologie de la convergence compacte sur Γ, si les u_{0m} forment un ensemble équicontinu, alors :*

1° *On a dans $\mathcal{L}_c(\Gamma, \Sigma(E))$: $\lim_{m\to\infty} v_{0m} = v$.*

2° *On a dans $\mathcal{L}_c(\Gamma, \mathcal{A}(E))$: $\lim_{m\to\infty} u_{0m} = u$.*

3° *On a sur tout Γ : $u = \theta v$.*

Enfin dans le cas où Γ est bornologique, la conjonction des théorèmes 2 et 3 donne :

THÉORÈME 4. — *Étant donné le système de séries de base défini précédemment avec Γ bornologique, pour que le système soit effectif, il faut et il suffit que les applications u_{0m} de Γ dans $\mathcal{A}(E)$ forment un ensemble équicontinu sur Γ (ou, ce qui est équivalent, sur le sous-espace Π de Γ).*

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2363.

(2) *Cf.* SCHWARTZ, *Produits tensoriels topologiques d'espaces vectoriels topologiques, espaces nucléaires. Applications (Séminaires de l'Institut H. Poincaré*, 1953-1954).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Séries de Dirichlet : propriétés arithmétiques des exposants.* Note de M. **Szolem Mandelbrojt**, transmise par M. Paul Montel.

Désignons par D_ω $(0 < \omega \leqq 1/3)$ le domaine dans le plan $s = \sigma + it$, défini par les propriétés suivantes :

a. D_ω est symétrique par rapport aux droites $t = 0$ et $t = \pi$; D_ω est donc aussi périodique de période $2\pi i$.

b. D_ω contient la demi-droite $t = 0$, $\sigma > 0$.

c. La partie de la frontière de D_ω qui est contenue dans la bande $|t| \leqq \pi$ est donnée par $\sigma = -\log\cos\omega t$.

Soit $\Lambda = \{\lambda_n\}$ une suite d'exposants positifs, croissants, tendant vers l'infini : $0 < \lambda_n < \lambda_{n+1}$, $\lim \lambda_n = \infty$.

Si un terme λ_k de Λ est tel que pour aucun $n \neq k$, $\lambda_k - \lambda_n$ n'est un entier (autrement dit, si la partie fractionnaire de λ_k est différente de celle de tous les autres $\lambda_n \in \Lambda$), nous disons que λ_k est unique, dans Λ, modulo 1. Si $\lambda_k \in \Lambda$ est tel qu'aucune égalité de la forme $\lambda_k = d_1\lambda_{n_1} + d_2\lambda_{n_2} + \ldots + d_r\lambda_{n_r} + d$, avec d_j $(1 \leqq j \leqq r)$, d rationnels, $n_j \neq k$ $(j = 1, 2 \ldots r)$, nous disons que λ_k est linéairement indépendant dans Λ, modulo 1.

Soit $A = \{a_n\}$ une suite de nombres complexes. On supposera dans ce qui suit que la série de Dirichlet $\sum a_n e^{-\lambda_n s}$ admet une abscisse de convergence absolue, σ_a, c'est-à-dire que $\sigma_a < \infty$.

Désignons par $(A, \Lambda) = f(s)$ la somme de $\sum a_n e^{-\lambda_n s}$ pour $\sigma > \sigma_a$, ainsi que le prolongement analytique direct de cette série dans tout domaine D contenant un demi-plan $\sigma > \sigma'$ où ce prolongement existe; autrement dit $(A, \Lambda) = f(s)$ désigne la fonction holomorphe dans D, égale à la somme de la série dans $\sigma > \max(\sigma_a, \sigma')$. Pour un tel domaine D on écrira

$$\|(A, D)\|_D = \sup_{s \in D} |f(s)|.$$

Théorème 1. — *Il existe une fonction finie, non décroissante* $C(\omega)$ $(0 < \omega < 1/3)$ *telle que, si la série* (A, Λ) *peut être prolongée directement analytiquement dans* D_ω, *on a pour tout* k *tel que* λ_k *est unique, dans* Λ, *modulo* 1, *l'inégalité*

$$|a_k| \leqq C(\omega)\, \|(A, \Lambda)\|_{D_\omega}.$$

Il existe une constante numérique C *telle que si la série* (A, Λ) *peut être prolongée directement analytiquement dans* $D_{1/3}$, *ce prolongement restant continu sur* $\overline{D}_{1/3}$, *on a pour tout* k *tel que* λ_k *est unique, dans* Λ, *modulo* 1, *l'inégalité*

$$|a_k| \leqq C\, \|(A, \Lambda)\|_{D_\omega}.$$

Théorème 2. — *Si* $f(s) = (A, \Lambda)$ *peut être prolongée directement analytiquement dans un* D_ω $(0 < \omega < 1/3)$, *et s'il existe un nombre complexe* a *tel que* $\operatorname{Inf}_{D_\omega} |f(s) - a| > 0$, *on a pour tout* k *tel que* λ_k *est linéairement indépendant, dans* Λ, *modulo* 1, *l'inégalité* $|a_n| \leqq |a|$.

D'une manière plus précise :

Théorème 3. — *Si la série* $f(s) = (A, \Lambda)$ *peut être prolongée directement analytiquement dans* D_ω $(0 < \omega < 1/3)$, *et si chacun des exposants* $\lambda_{m_1}, \lambda_{m_2}, \ldots, \lambda_{m_k}$ *est linéairement indépendant dans* Λ, *modulo* 1, $f(s)$ *prend dans* D_ω *toutes les valeurs situées dans le disque de rayon* $|a_{m_1}| + |a_{m_2}| + \ldots + |a_{m_k}|$ *autour de l'origine, sauf au plus la valeur zéro et une seule autre valeur située dans ce disque.*

Il est clair que dans ces théorèmes on peut remplacer D_ω par tout domaine obtenu par une translation αi (α réel) de D_ω. On désignera par $C(\beta, R)$ le disque $|s - \beta| < R$. On peut énoncer le corollaire suivant du théorème 1.

Corollaire du théorème 1. — *Si l'abscisse de convergence absolue de* (A, Λ) *est zéro, et s'il existe un* t_0, *réel, et un* r $(0 < r < \pi)$ *tels que la série* (A, Λ) *puisse être prolongée directement analytiquement dans la réunion* $\mathcal{O} = \bigcup_k C((t_0 + 2k\pi)i, r)$ (k *entier quelconque*), *ce prolongement restant borné dans* $\mathcal{O}$, *et si chacun d'une infinité d'exposants* $\lambda_{m_j} \in \Lambda$ $(j \geqq 1)$ *est unique, dans* Λ, *modulo* 1, *on a*

$$\overline{\lim} |a_{m_j}|^{\frac{1}{\lambda_{m_j}}} \leqq \cos \frac{r}{3}.$$

Les théorèmes 1 et 2 sont des généralisations et améliorations des théorèmes que j'ai démontrés dans ([1]). Le théorème 3 généralise et améliore un théorème d'Aronszajn ([2]) obtenu en partant de mon théorème démontré dans ([1]). Pour tous ces théorèmes *voir* aussi ([4]). Le corollaire du théorème 1 améliore et généralise un théorème que j'ai démontré dans ([3]).

([1]) S. Mandelbrojt, *Bull. Soc. math. Fr.*, 60, 1932, p. 208-220.
([2]) Aronszajn, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 335.
([3]) S. Mandelbrojt, *Prace Mat. Fis.*, 36, 1928, p. 13-20.
([4]) S. Mandelbrojt, *Dirichlet Series*, Rice Institute Pamphlet, 31, 1944, p. 159-272.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème d'analyticité des solutions d'une équation fonctionnelle.* Note de M. **Robert Meynieux**, présentée par M. René Garnier.

1. Rappel de travaux antérieurs. — 2. Contenu du théorème : notations, hypothèses (α), (β), (γ), conclusions (A), (B), (C), (D). — 3. Indications sur la démonstration.

1. En 1935, j'ai indiqué dans une Note [1] une extension de résultats de J. F. Ritt, P. Montel et P. J. Myrberg, relative à l'analyticité, par morceaux en nombre fini, des solutions d'une équation fonctionnelle de la forme

$$F[f(u), g(v), h(u+v)] = 0,$$

où F est un polynome et où f, g, h sont supposées continues (variables réelles).

Dans une deuxième Note [2], je donnais une extension de ces résultats au cas où F est une fonction analytique à valeurs vectorielles de dimension n, où f, g, h sont des fonctions continues à valeurs vectorielles (g, h de dimension n) d'une variable également vectorielle de dimension quelconque, et où $u+v$ est remplacée par une fonction analytique de u et v. Les conditions exactes de validité restaient à préciser, certaines propriétés ayant été implicitement admises.

En 1947, T. Pentikäinen [3] donnait une démonstration de mes résultats dans le cas où F est constituée par n polynomes, et où f, g, h sont des fonctions de dimension n d'une variable de dimension 1, moyennant une condition supplémentaire de symétrie.

A la lumière de travaux récents sur les ensembles analytiques [4], auxquels j'ai apporté moi-même quelques compléments [5], il m'a été possible de préciser des cas étendus où les résultats de ma Note [2] rappelée ci-dessus sont valables, et même bien améliorés. Le plus simple de ces cas (qui servira ensuite d'intermédiaire pour des cas plus généraux) est l'objet de la présente Note.

2. Soit φ une application *analytique* dans R^n d'un domaine D de l'espace $X \times Y$ produit de $X = R^l$ et de $Y = R^m$; on désignera par $\varphi'_X(x, y)$ [resp. $\varphi'_Y(x, y)$] l'opérateur dérivé au point $(x, y) \in D$ de l'application partielle obtenue à partir de φ en faisant varier seulement x (resp. y) : cet opérateur est un homomorphisme de l'espace vectoriel X (resp. Y) dans R^n.

Soit f (resp. g) une application *continue* dans X (resp. Y) d'un domaine U (resp. V) de R^q. On suppose que, pour tout point (u, v) d'un certain domaine Δ de $U \times V$, ayant U et V pour projections, on a $[f(u), g(v)] \in D$; on appellera W le domaine de R^q décrit par $u+v$ quand (u, v) décrit Δ.

On suppose que $\varphi[f(u), g(v)]$ *ne dépend que de* $u+v$:

$$(\alpha) \qquad \varphi[f(u), g(v)] = h(u+v).$$

On s'impose les conditions suivantes :

(β) en tout point de U (resp. V), la dimension analytique ([6]) de f (resp. g) est la dimension de X (resp. Y);

(γ) [généralisant la propriété de *régularité* ([7]) d'une fonction d'une seule variable] quels que soient le vecteur non nul λ de X (resp. Y) et l'ouvert d de D, le lieu des points (x, y) de d tels que λ n'appartienne pas au noyau de $\varphi'_X(x, y)$ [resp. $\varphi'_Y(x, y)$] a même projection que d dans X (resp. Y).

On a alors les résultats (A), (B), (C), (D) *que voici :*

(A) $l = m \leq q$;

(B) f, g, h *sont analytiques*, resp. dans U, V, W;

(C) les vecteurs dérivés partiels de tous ordres de f (resp. g) par rapport aux q coordonnées de $u \in U$ (resp. $v \in V$) s'expriment localement en fonctions analytiques de $f(u)$ [resp. $g(v)$];

(D) il existe dans R^q un projecteur π de rang m, tel que localement on ait $f = f_1 \circ \pi$, $g = g_1 \circ \pi$, $h = h_1 \circ \pi$, où f_1, g_1, h_1 sont des applications analytiques (f_1 et g_1 régulières) dans X, Y, R^n d'ouverts de $\pi(U)$, $\pi(V)$, $\pi(W)$ resp.; on peut supprimer les mots « localement » et « d'ouverts » si Δ est convexe, ou si $m = q$.

De (β) et (γ) on tire les conditions suivantes, par lesquelles on peut remplacer (γ) sans que les conclusions (A), (B), (C), (D) soient changées :

(γ') quels que soient le vecteur non nul λ de X (resp. Y) et l'ouvert δ de Δ, le lieu des points (u, v) de δ tels que λ n'appartienne pas au noyau de $\varphi'_X[f(u), g(v)]$ (resp. $\varphi'_Y[f(u), g(v)]$) a même projection que δ dans U (resp. V).

On peut même sans inconvénient, dans cet énoncé, remplacer le vecteur fixe λ par un vecteur dépendant de u (resp. v).

3. La démonstration de (B) et (C) s'inspire en partie d'un Mémoire de P. Montel ([8]). Elle s'appuie sur le théorème connu suivant ([9]) :

a. Soient f une fonction continue, à valeurs réelles, définie dans un intervalle ouvert I de R, et, pour tout $u \in I$, un nombre dérivé $f'(u)$, médian ou extrême, toujours gauche ou toujours droit (nombre réel, ou $+\infty$, ou $-\infty$). Alors $f'(u)$ n'est pas constamment $+\infty$, ni constamment $-\infty$. Si, en outre, la fonction f' est continue en un point $u \in I$, la fonction f admet en ce point la dérivée $f'(u)$.

(La dernière partie de ce théorème n'intervient d'ailleurs que par le cas où f' est continue dans tout I.)

Pour la démonstration de (B), (C), (D), on joue de la possibilité, étant donné $u \in U$, de faire varier v dans tout un ouvert de V, ce qui fait varier en même temps $u+v$ dans tout un ouvert de W, et des possibilités

analogues qu'on a en permutant U, V, W; notamment, une même variation de $u + v$ peut s'obtenir, soit en faisant varier u, soit en faisant varier v.

La démonstration de (A) et (D) s'appuie sur le lemme :

b. Soit f une application analytique, régulière [7] en O, d'une variété analytique U (réelle ou complexe) de dimension p dans une variété analytique X de dimension m. Alors il existe un voisinage V de O dans U, un ouvert S de X et un système de coordonnées dans S, tels que la restriction de f à V soit un isomorphisme analytique avec la sous-variété de S obtenue en annulant $m - p$ des coordonnées; la dimension analytique [6] de f est donc p en tout point de V.

(1) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 202. J'usais à cette époque d'une terminologie différente de celle qui est aujourd'hui universellement adoptée (*cf.* sens du mot « domaine »).

(2) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 892.

(3) T. PENTIKÄINEN, *Annales Academiæ Scientiarum Fennicæ*, série A, I, 38, 1947 (nombreuses indications bibliographiques).

(4) *Cf.* F. BRUHAT et H. CARTAN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 988.

(5) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1726. Signalons un lapsus au nº 4, entre parenthèses : lire A au lieu de E.

(6) *Cf.* nº 2 de la Note (5).

(7) *Cf.* définition d'une application régulière dans C. CHEVALLEY, *Theory of Lie groups*, Princeton University Press, 1946, p. 80.

(8) P. MONTEL, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 48, 1931, p. 65-94.

(9) Conséquence immédiate des résultats de H. LEBESGUE, *Leçons sur l'intégration et la recherche des fonctions primitives*, Paris, Gauthier-Villars, 1904, p. 72 et suiv. *Voir* aussi P. MONTEL (8) et A. DENJOY, *J. Math. pures et appl.*, 7e série, 1, 1915, p. 175 et suiv.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les singularités des fonctions harmoniques de trois variables.* Note (*) de M. **Stefan Bergman**, transmise par M. Waclaw Sierpinski.

Soient

$$\Gamma_{n\varkappa}(\mathbf{X}) = C_{n\varkappa} R^n P_{n,|n-\varkappa|}(\cos\theta)\, e^{i(\varkappa-n)\varphi} \qquad (n=0, 1, 2, \ldots; \varkappa=0, 1, \ldots, 2n).$$

R, θ, φ et x, y, z sont respectivement les coordonnées polaires et cartésiennes, $P_{n\nu}(\ldots)$ sont des fonctions associées de Legendre;

$$C_{n\varkappa} = n!\,\frac{\exp[i(\varkappa-n)]}{(n+|\varkappa-n|)!}$$

sont des constantes numériques, $\underline{\mathbf{X}} = (x, y, z)$. L'espace linéaire des fonctions harmoniques, avec une base $\{\Gamma_{n\varkappa}(\underline{\mathbf{X}}),\ n=0, 1, 2, \ldots;\ \varkappa=0, 1, \ldots, 2n\}$ sera désigné par $\mathbf{H}$.

Théorème 1. — $\mathbf{H}$ *est en correspondance bijective avec l'espace linéaire ayant la base* $\{u^n\zeta^\varkappa,\ n=0, 1, 2, \ldots;\ \varkappa=0, 1, \ldots, 2n\}$.

Ce résultat est une conséquence de la représentation des fonctions harmoniques $H(\underline{\mathbf{X}})$ sous la forme

$$(1)\qquad \begin{cases} H(\underline{\mathbf{X}}) = \mathbf{B}_3(h) \equiv \dfrac{1}{2\pi i}\displaystyle\int_{|\zeta|=1} h(u, \zeta)\,\dfrac{d\zeta}{\zeta}, & u = Z\zeta + X + Z^*\zeta^{-1}, \\ X = x, \quad Z = iy + z, \quad Z^* = iy - z, & \underline{\mathbf{X}} = (x, y, z). \end{cases}$$

La représentation (1) a lieu dans un voisinage

$$\mathfrak{V}(0) = [x^2 + y^2 + z^2 < \varepsilon,\ \varepsilon > 0],$$

suffisamment petit de l'origine; $h(u, \zeta)$ sont des fonctions qu'on peut développer suivant la série

$$(2)\qquad h(u, \zeta) = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{\varkappa=0}^{2n} a_{n\varkappa} u^n \zeta^{-n-\varkappa}, \qquad |u| < \varepsilon \quad (\varepsilon \text{ suffisamment petit})$$

[*voir* (²), p. 3 et 41]. $h(u, \zeta)$ est appelée la fonction associée de $H(\underline{\mathbf{X}})$, normalisée par rapport à l'opérateur $\mathbf{B}_3$. Le domaine de l'espace x, y, z, où la représentation (1) est valide, est appelé le domaine d'association pour la représentation (1).

Théorème 2. — *Pour chaque fonction harmonique réelle* $Q(\underline{\mathbf{X}})$ *régulière dans* $\mathfrak{V}(0)$, *il existe une fonction* $H(\underline{\mathbf{X}}) \in \mathbf{H}$, *telle que* $Q(\underline{\mathbf{X}}) = \mathrm{Re}(H(\underline{\mathbf{X}}))$, *ou* Re = partie réelle.

Théorème 3. — *Soit* $H(\underline{\mathbf{X}}) = \displaystyle\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{\varkappa=0}^{2n} b_{n\varkappa} R^n P_{n,|n-\varkappa|}(\cos\theta)\, e^{i\varphi(\varkappa-n)}$. *Si l'associée de* $H(\underline{\mathbf{X}})$ *normalisée par rapport à la représentation* (1) *donnée*

par l'expression à la droite de (2), *alors*

(3) $$b_{n\varkappa} = a_{n\varkappa} n!\, i^{|\varkappa - n|}/(n + |\varkappa - n|)! \quad [cf.\ (^3),\ p.\ 208].$$

THÉORÈME 4. — **H** *est une algèbre par rapport à l'addition et la composition* ★ *correspondant à la multiplication des associées normalisées.*

Cela signifie que si $h_\nu(u, \zeta)$, $\nu = 1, 2$, sont les associées normalisées [*cf.* (2)] de fonctions $H_\nu(\underline{\mathbf{X}}) \in \mathbf{H}$, le produit de composition, $H(\underline{\mathbf{X}})$, est donné par

(4) $$H(\underline{\mathbf{X}}) = H_1(\underline{\mathbf{X}}) \star H_2(\underline{\mathbf{X}}) \equiv \frac{1}{2\pi i} \int_{|\zeta|=1} h_1(u, \zeta)\, h_2(u, \zeta) \frac{d\zeta}{\zeta} \quad [cf.\ (^1),\ p.\ 647].$$

La composition ★ est associative, distributive et commutative. La théorie des opérateurs intégraux [*cf.* (2), p. 38] peut être utilisée pour étudier globalement différentes sous- et co-algèbres de fonctions $H(\underline{\mathbf{X}}) \in \mathbf{H}$, c'est-à-dire pour étudier le comportement de fonctions $H(\underline{\mathbf{X}})$ [ou $Q(\underline{\mathbf{X}})$, *cf.* th. 2] dans tous leurs domaines d'existence (4).

THÉORÈME 5. — *Soit*

(5) $$S(\underline{\mathbf{X}}) = \sum_{n=\varkappa}^{\infty} a_n \Gamma_{N,K}(\mathbf{X}), \qquad N = mn, \qquad K = (m+p)\,n + \varkappa$$

une fonction de la sous- ou co-algèbre de **H**. *Si* $m = p = 1$ *et si les coefficients* a_n *satisfont les conditions de M. Hadamard,* $S(\underline{\mathbf{X}})$ *a des courbes singulières décrites pages 45-47 de* (2).

Soit **r** la sous-algèbre des fonctions (2), où $h(u, \zeta)$, *cf.* (2) sont des fonctions rationnelles de u et ζ. L'algèbre **R** des fonctions harmoniques avec les associées $h(u, \zeta) \in \mathbf{r}$ a été étudiée dans (1), (2), (3) et les travaux cités dans ces articles.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) S. BERGMAN, *Math. Z.*, 24, 1926, p. 641-669.

(2) S. BERGMAN, *Ergebnisse der Mathematik*, N. F. 23, 1961.

(3) S. BERGMAN, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 8, 1961, p. 207-222.

(4) On obtient H (X) dans le domaine d'existence complet par prolongement analytique. Naturellement la représentation (1) est, en général, valable seulement au voisinage de l'origine.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur certaines généralisations de l'emploi du test du χ^2.* Note (*) de MM. **Henri Caussinus**, transmise par M. Léopold Escande.

Démonstration de la possibilité d'utiliser le test du χ^2 classique lorsque à la fois certains paramètres sont estimés à partir des données, et que la méthode d'échantillonnage choisie impose des liaisons linéaires entre ces données. Nous donnons ensuite une application concernant les tableaux de corrélation où certains totaux marginaux sont fixés.

L'ensemble E des observations est divisé en s sous-ensembles E_i tels que

$$E = \bigcup_i E_i,$$

$$E_i \cap E_j = \emptyset, \qquad \forall\, i \text{ et } j \qquad (i \neq j).$$

La probabilité qu'une observation appartienne à E_i est p_i (inconnu). Les p_i dépendent de m paramètres a_i inconnus, qu'on estimera par la méthode du maximum de vraisemblance. Le nombre des observations appartenant à E_i est u_i (valeur observée de la variable aléatoire U_i).

On impose aux U_i les liaisons suivantes :

$$\begin{aligned} U_1 + U_2 + \ldots + U_{s_1} &= n_1, \\ U_{s_1+1} \quad + \ldots + U_{s_2} &= n_2, \\ U_{s_{k-1}+1} \quad + \ldots + U_{s_k} &= n_k. \end{aligned}$$

(Il y a k équations de liaison où chaque U_i figure une fois et une seule, donc $s_k = s$; d'autre part $n_1 + n_2 + \ldots + n_k = n$, taille de l'échantillon.)

On fait de plus l'hypothèse que tous les np_i sont assez grands (en particulier aucun n_i ne doit être trop petit).

On note $\hat{p}_i$ l'estimation de p_i.

On démontre que la variable aléatoire $\sum_{i=1}^{s} (U_i - n\,\hat{p}_i)^2/n\,\hat{p}_i$ suit une loi de χ^2 à $s - m - k$ degrés de liberté.

La démonstration généralise celle proposée par Cramér pour l'étude du nombre de degrés de liberté du χ^2 lorsque certains paramètres sont estimés à partir des données ([1]). Nous conservons la plupart de ses notations.

Notant

$$X_i = \frac{U_i - np_i}{np_i} \quad \text{et X la matrice colonne des } X_i,$$

$$Y_i = \frac{U_i - n\hat{p}_i}{n\hat{p}_i} \quad \text{et Y la matrice colonne des } Y_i.$$

Il a été démontré (1) que pour n assez grand, Y tend en probabilité vers AX (nous plaçant dans ce cas, nous écrirons $Y = AX$), avec $A = I_s - B(B'B)^{-1}B'$.

I_s est la matrice unité d'ordre s.

B est la matrice $\left[(1/\sqrt{p_i})\ (\partial p_i/\partial a_j)\right]$ ($i = 1, 2, \ldots, s$ est l'indice de la ligne; $j = 1, 2, \ldots, m$ est l'indice de la colonne).

On cherche d'abord la loi de probabilité de X : Divisant l'ensemble des U_i en k groupes correspondant aux liaisons, soient $U_1, U_2, \ldots, U_{s_1}$ puis $U_{s_1+1}, \ldots, U_{s_2}$; etc.

Ces k ensembles de variables aléatoires sont indépendants entre eux en probabilité.

Pour n_1 assez grand la matrice aléatoire $[X_1, \ldots, X_{s_1}]$ suit une loi normale d'ordre s_1 de matrice des moyennes nulle, de matrice des variances et des covariances

$$\left[\delta_{ij} - \frac{n}{n_1}\sqrt{p_i p_j}\right] = I_{s_1} - S_1.$$

Et X est distribuée selon la loi normale d'ordre s centrée, de matrice des moments du deuxième ordre $I - S$, où S est une matrice carrée d'ordre s telle que $S = PP'$, P étant une matrice à s lignes et k colonnes; la $h^{\text{ième}}$ colonne est constituée de zéros sauf les éléments des $(s_{h-1} + 1)$ à $s_h^{\text{ièmes}}$ lignes qui sont $\sqrt{p_{s_i}\,(n/n_h)}$ où s_i est le numéro de la ligne.

Dès lors $Y = AX$ est distribuée normalement avec une matrice des moyennes nulle et une matrice des variances et des covariances :

$$V = [I - B(B'B)^{-1}B'][I - PP'][I - B(B'B)^{-1}B'].$$

Cette expression se simplifie en remarquant que la matrice $B'P$ a tous ses éléments b_{jh} nuls; en effet

$$b_{jh} = \sqrt{\frac{n}{n_h}}\frac{\partial}{\partial_{aj}}\sum_{i=s_{h-1}+1}^{i=s_h} p_i \quad \text{et} \quad \sum_{i=s_{h-1}+1}^{i=s_h} p_i = \frac{n_h}{n}$$

(probabilité qu'une observation appartienne à l'ensemble

$$E_{s_{h-1}+1} \cup E_{s_{h-1}+2} \cup \ldots \cup E_{s_h}),$$

quantité qui ne dépend pas de a_j.

On a donc $V = I - PP' - B(B'B)^{-1}B'$.

On cherche alors les valeurs propres de V.

Il existe une matrice D d'ordre n telle que la matrice $H = BD$ ait les deux propriétés :

$$HH' = B(B'B)^{-1}B', \qquad H'H = I_m.$$

Considérons alors la matrice $H_1 = [H|P]$:

$$H'P = D'B'P = 0 \quad \text{et} \quad P'P = I_k.$$

Donc $H'_1\,H_1 = I_{m+k}$.

Il existe une matrice K_1 telle que la matrice $K = [K_1 \mid H \mid P]$ soit orthogonale.

Considérant

$$K'VK = I_s - K'PP'K - K'HH'K,$$

il est à peu près immédiat que

$$K'VK = \left[\begin{array}{c|c} I_{s-m-k} & 0 \\ \hline 0 & 0 \end{array}\right].$$

V a donc $s - m - k$ valeurs propres égales à 1, les autres étant nulles. Donc $\sum_{i=1}^{s} Y_i^2$ suit une loi de χ^2 à $s - m - k$ degrés de liberté.

Application. — Ce résultat démontre en particulier la validité du test classique du χ^2 pour des tables de contingence où, par exemple, certains totaux par ligne sont fixés (méthode d'échantillonnage très utilisée).

Remarquons cependant que la méthode précédente ne s'appliquerait pas au cas où à la fois certains totaux par ligne et certains totaux par colonne seraient fixés. Nous l'étudierons dans une publication ultérieure. Toutefois, sur le plan pratique, c'est le cas que nous venons d'envisager qui nous paraît le plus intéressant.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) CRAMÉR, *Mathematical Methods of Statistics.*

RECHERCHE OPÉRATIONNELLE. — *La méthode Duoplex.* Note (*) de M. **Hans Künzi**, présentée par M. Maurice Fréchet.

La présente Note décrit une méthode nouvelle de résolution des programmes linéaires (problèmes linéaires d'optimalisation). Elle est essentiellement différente de la méthode usuelle des simplexes [1] et se rapproche plutôt des procédés par gradients [2]. La projection des gradients sur certaines sous-variétés de R^n est utilisée d'une manière analogue à celle de Rosen. Lors des différentes itérations, il n'est cependant pas nécessaire de demeurer constamment dans le domaine admissible déterminé par les restrictions. Pour cette raison, il est possible dans différents cas d'atteindre le point optimal cherché avec moins de calculs et d'itérations que par les méthodes usuelles.

1. La méthode duoplex. — L'expression linéaire

$$(1)\qquad Q(x)=\sum_{j=1}^{n} p_j x_j$$

doit être maximalisée sous les restrictions linéaires

$$(2)\qquad \sum_{j=1}^{n} n_{ij} x_j \leqq b_i \qquad (i=1, 2, \ldots, m;\ n+1),$$

toutes les restrictions de signe des variables, à savoir

$$x_j \geqq 0$$

étant déjà incluses dans les conditions (2).

Conformément à l'usage, nous considérons x comme un n-vecteur et les restrictions (2) s'écrivent alors

$$(3)\qquad \lambda_i(x)=n_i'.x-b_i\leqq 0 \qquad (i=1, 2, \ldots, m),$$

où les n_i'-vecteurs ont les composantes

$$n_i'=(n_{i1}, n_{i2}, \ldots, n_{in}).$$

Nous désignerons par H_i la variété à $(n-1)$ dimensions définie par

$$\lambda_i(x)=0.$$

Cette variété est donc un hyperplan :

$$H_i:\ \lambda_i(x)=0 \qquad (i=1, 2, \ldots, m).$$

Les hyperplans H_i bordent le domaine admissible défini par (3) et le vecteur normal n_i à H_i est dirigé vers l'extérieur de ce domaine. Nous entendrons par intersection de k hyperplans l'ensemble des points communs à ces k hyperplans.

Considérons maintenant q hyperplans $(q \leqq n)$ linéairement indépendants $H_1, H_2, \ldots, H_q$ et désignons par D l'intersection $(n-q)$-dimensionnelle de ces hyperplans. Désignons encore par $\hat{D}$ le sous-espace orthogonal à D,

de sorte que D et $\hat{D}$ sous-tendent tout l'espace R^n. Ainsi tout vecteur y de R^n peut être représenté comme somme de deux vecteurs orthogonaux :

$$y = y_D + y_{\hat{D}}, \quad \text{où} \quad y_D \in D \quad \text{et} \quad y_{\hat{D}} \in \hat{D}.$$

Afin d'effectuer la projection sur D d'un vecteur quelconque y de R^n, nous utilisons la matrice de projection bien connue :

$$(4) \qquad P_q = E - N_q (N'_q N_q)^{-1} N'_q, \quad \text{où} \quad N_q = (n_1 \mid n_2 \mid \ldots \mid n_q).$$

Ces quelques définitions étant posées, nous allons décrire la méthode Duoplex pour le cas général de R^n.

PHASE I :

Étape 1 : Déterminer les vecteurs normaux $n_1, n_2, \ldots, n_m$ aux hyperplans limités.

Étape 2 : Déterminer le vecteur normal (resp. le gradient) g de la fonction linéaire donnée par (1).

Étape 3 : Déterminer les hyperplans H_k pour lesquels

$$(5) \qquad \varphi_k = \operatorname*{Min}_i \{ \sphericalangle (g, n) \}.$$

Étape 4 : Se déplacer le long de g à partir de l'origine du système de coordonnées jusqu'au plan H_k. Soit K le point de rencontre avec H_k. Il est naturellement possible que le point K n'appartienne pas au domaine admissible défini par (3).

PHASE II :

Étape 5 : Au point K, projeter le gradient g sur H_k au moyen de la matrice de projection appropriée (4). Se déplacer sur la projection du gradient d'après une méthode analogue, mais dans le cas particulier, légèrement modifiée suivant Rosen, jusqu'à ce qu'on arrive à un point du domaine admissible ([3]).

Étape 6 : En un nombre fini d'opérations on atteint par la méthode de projection des gradients le point optimal cherché [*cf.* aussi Rosen, *loc. cit.* ([2])].

Le procédé Duoplex décrit ci-dessus est également applicable en cas de dégénérescence. De légères modifications sont nécessaires en cas de solutions multiples, c'est-à-dire lorsque $\varphi_k = 0$ dans (5).

2. QUELQUES REMARQUES CONCERNANT LA MÉTHODE DUOPLEX. — L'avantage de la méthode Duoplex est d'atteindre par la première phase relativement vite le voisinage du point optimal cherché. Pour cette raison, il peut arriver que le vecteur g soit presque perpendiculaire à l'hyperplan H_k. (Nous excluons ici le cas où $\varphi_k = 0$.) Le calcul pratique de la projection de g sur H_k pourrait ainsi présenter certaines difficultés concernant particulièrement l'exactitude. Pour parer à ces difficultés lors de l'inversion des matrices, nécessaire au calcul des matrices de projection, il est recommandé d'employer l'inversion dite « entière » ([4]). Nous donnons pour celle-ci le programme Algol au paragraphe 3.

Remarquons encore pour terminer que cette méthode d'inversion entière peut fort bien s'employer dans le procédé usuel des simplexes et singulièrement dans le procédé des simplexes généralisé ([5]).

3. Programme Algol simplifié pour l'inversion entière d'une matrice :

```
procedure GZMINVERSION (a, n) result : (a, divis) exit : (singular) ;
        array a; integer n, divis; label singular;
        comment : a est la matrice entière d'ordre n à inverser. La matrice inversé est de
            nouveau désignée par a et divis est le dénominateur commun; singular est la
            sortie de secours pour le cas d'un élément diagonal nul;
begin          integer i, j, k, pivot;
  1 :     pivot : = 1;
  2 :     for k : = 1 step 1 until n do
  3 :     begin divis : = pivot;
  4 :         if a[k, k] = 0 then goto singular;
  5 :         pivot : = a[k, k];
  6 :         for i : = 1 step 1 until k − 1, k + 1 step 1 until n do
  7 :            for j : = 1 step 1 until k − 1, k + 1 step 1 until n do
  8 :               a[i, j] : = (a[i, j] × a[k, k] − a[i, k] × a[k, j])/divis;
  9 :          for j : = 1 step 1 until k − 1, k + 1 step 1 until n do
 10 :             a[k, j] : = − a[k, j];
 11 :          a[k, k] : = divis
        end k;
 12 :   divis : = pivot
   end GZMINVERSION
```

Une description détaillée de la méthode Duoplex avec un programme Algol élargi paraîtra dans *Zeitschrift der Unternehmensforschung*.

Je suis redevable du programme Algol à M. Schwarz, Dr. math. de l'Institut de Mathématiques appliquées de l'École polytechnique fédérale.

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) Krelle et Kunzi, *Lineare Programmierung*, Verlag der Industr. Organisation, Zurich, 1958, p. 44.

([2]) Kunzi et Krelle, *Nichtlineare Programmierung*, Kap. XI, XII, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1962.

([3]) *Voir* aussi l'Ouvrage de l'auteur : *La méthode Simplex* (*Unternehmensforschung*, II, n° 2).

([4]) *Cf.* H. Rutishauser, *Z. angew. Math. u. Physik*, 10, 1959.

([5]) *Cf.* Krelle et Kunzi, *loc. cit.*, Kap. 6.

MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS. — *Extension des formules de Murnaghan relatives aux déformations finies d'un solide élastique.* Note (*) de M. **René Hayart**, présentée par M. Henri Villat.

Quand un milieu continu évolue on caractérise ses déformations à partir des variations de ds^2, d'où la notion de tenseur de déformation. On peut compléter ce point de vue par adjonction du trièdre des Cosserat. Ce trièdre, supposé indéformable, change de direction, d'où l'introduction d'une matrice rotation. Parallèlement le tenseur des efforts est à compléter par un tenseur de couples superficiels. En admettant l'existence d'un potentiel élastique on est conduit à généraliser les formules de Murnaghan. Ces résultats sont établis en admettant que le trièdre des Cosserat évolue indépendamment du trièdre des directions principales relatif au ds^2 (1).

Les q^i désignant un système de coordonnées curvilignes d'un point du milieu dans sa position finale M, δu_j et $\omega_j \,\delta t$ les composantes covariantes respectives d'une translation et d'une rotation infiniment petite virtuelle, t^{ij} et q^{ij} les composantes deux fois contravariantes respectives des tenseurs, des efforts et des couples superficiels, ρ la masse spécifique finale, $\delta\varphi$ la différentielle virtuelle du potentiel élastique, on a

$$(1) \qquad t^{ij}\frac{\mathrm{D}\,\delta u_j}{\mathrm{D}q^i} + q^{ij}\frac{\mathrm{D}\omega_j}{\mathrm{D}q^i}\,\delta t - \frac{1}{r}\,\varepsilon^{kli}\,t_{kl}\,\omega_l\,\delta t = \rho\,\delta\varphi, \qquad r = \left(\vec{\mathrm{M}}'_{q^1}, \vec{\mathrm{M}}'_{q^2}, \vec{\mathrm{M}}'_{q^3}\right).$$

Nous admettrons, *a priori*, que φ dépend de M^0 (position initiale de M), de M, de l'opérateur rotation du trièdre des Cosserat, des voisinages du premier ordre et de la température absolue T en M.

En utilisant un repère orthonormé $(o, \mathrm{E}^i_i, i = 1, 2, 3)$, les coordonnées respectives de M^0 et M, seront désignées par a^i et x^i, les composantes de la matrice rotation du trièdre des Cosserat par R_{ik}. Ainsi φ sera de la forme

$$\varphi\left(\mathrm{T}, a_i, x_i, \frac{\partial a_i}{\partial x_j}, \mathrm{R}_{ik}, \frac{\partial \mathrm{R}_{ik}}{\partial x_j}\right)$$

(hauteur des indices sans importance ici).

Différentiant à partir de la position finale et explicitant on en conclue :

1° Par annulation, dans le cas d'un déplacement virtuel de solidification que :

a. les x^i ne figurent pas explicitement;

b. T ne peut figurer explicitement que dans le cas isotherme;

c. les conditions suivantes doivent être satisfaites

$$(2) \qquad \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\dfrac{\partial a_i}{\partial x_j}}\frac{\partial a_i}{\partial x_l} + \frac{\partial\varphi}{\partial\dfrac{\partial \mathrm{R}_{ik}}{\partial x_j}}\frac{\partial \mathrm{R}_{ik}}{\partial x_l} - \frac{\partial\varphi}{\partial \mathrm{R}_{lj}}\right)\varepsilon_{ljs} = 0.$$

2° Par identification à partir de (1)

$$(3) \qquad -\frac{t^{ij}}{\rho} = \frac{\partial\varphi}{\partial\dfrac{\partial a_k}{\partial x_i}}\frac{\partial a_k}{\partial x_j} + \frac{\partial\varphi}{\partial\dfrac{\partial \mathrm{R}_{kl}}{\partial x_i}}\frac{\partial \mathrm{R}_{kl}}{\partial x_j}, \qquad \frac{q^{ij}}{\rho} = -\frac{\partial\varphi}{\partial\dfrac{\partial \mathrm{R}_{kl}}{\partial x_i}}\varepsilon_{klj}, \qquad \left(\frac{t^{ij}}{\rho} - \frac{\partial\varphi}{\partial \mathrm{R}_{kl}}\right)\varepsilon_{kli} = 0.$$

La compatibilité des relations (3) est assurée par les conditions (2).

Dans le cas particulier où l'on ne fait pas intervenir les R_{lk} et leurs dérivées, les conditions (2) expriment comme il est connu, la dépendance de φ et des $\partial a_i/\partial x_j$ par l'intermédiaire du tenseur de déformation a_{kl} de la forme initiale vers la forme finale. Les formules (3) se tensorialisent, en coordonnées entraînées par exemple, sous la forme équivalente à celle donnée par Murnaghan en 1937 [2]

$$t^{kl} = 2\rho \frac{\partial \varphi}{\partial a_{kl}}. \tag{4}$$

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) Autre point de vue, dans le cas de petites déformations : PLATRIER, *Méca. Rat.*, Dunod, Paris, 2, 1955, p. 345.

(2) F. D. MURNAGHAN, *Finite deformation of an elastic solid*, Wiley, 1951.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur l'extension de la théorie unidimensionnelle de Hertz à la déformation plasticoélastique au choc d'un métal par un mobile dur à bout sphérique.* Note de MM. **N. P. Vinh Tuong** et **Pierre Sorin**, transmise par M. Maurice Roy.

1. *Conditions de validité.* — Lors d'un choc purement élastique entre deux corps de mêmes dimensions, la condition de Love stipule l'établissement d'un train d'ondes stationnaires dans chacun des corps, le temps de contact étant donné par la formule de Hertz.

Dans le cas d'un choc entre un mobile à bout sphérique et une plaque de dimensions très différentes, la déformation de la plaque peut être, en majeure partie, irréversible. Dès lors, la formule initiale de Hertz ne donne plus le temps de contact et le critère de Love appelle quelques remarques supplémentaires :

a. le choc ne provoque pas de déformation du mobile. Le comportement de celui-ci sera élastique. Le critère de Love est applicable et se ramène à l'inégalité $v_p \ll C_0$, v_p et C_0 étant respectivement la vitesse d'impact et la célérité du son dans le mobile;

b. pour la plaque d'essai, plusieurs chercheurs (Tillett, Hunter, Davies, Vincent, Zener) ayant étudié le problème du choc violent provoquant la formation d'empreinte ou non, ont constaté que la théorie unidimensionnelle de Hertz reste valable si l'on considère l'onde incidente uniquement. Zener a montré, dans le cas où il y a des ondes réfléchies à la surface de contact, que l'énergie absorbée par vibration influe sur le coefficient de restitution et partant, sur le temps de contact global.

Aussi, sous peine de voir l'étude théorique et expérimentale du phénomène devenir d'une grande complexité, faut-il prendre la précaution d'empêcher la réflexion des ondes à la surface de contact. Le métal se comporte alors comme un solide plan semi-indéfini;

c. l'énergie dissipée par frottement et par échauffement doit être négligeable devant l'énergie de déformation. Ceci nous conduit à choisir des vitesses d'impact ni trop petites ni trop grandes, soit $10 < v_p < 1000$ cm/s.

2. *Hypothèse de travail.* — Pour les essais statiques de dureté, on utilise généralement la loi empirique de Meyer reliant la pression et le diamètre de l'empreinte. Pour les essais de dureté en régime dynamique, nous adoptons une relation analogue et d'origine empirique, soit

$$p = b\left(\frac{d}{2R}\right)^{n-2}, \qquad (1)$$

b et n étant des constantes, d le diamètre de la surface de contact, R le rayon du mobile. Cette hypothèse a été admise afin de généraliser les travaux de Hertz ($n = 3$) d'une part, et ceux d'Andrews et de Rebuffé,

d'autre part, qui supposent la pression constante au cours du choc ($n = 2$), corps rigide plastique).

3. *Phase plastique.* — Soient m la masse du mobile, x sa position, l'équation du mouvement compte tenu de (1) s'écrit :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + Ax^{\frac{n}{2}} = 0, \qquad \text{avec} \quad A = 2^{\frac{n}{2}}\pi b R^{\frac{4-n}{2}}. \tag{2}$$

L'intégration de (2) fournit la durée de contact relative à cette phase

$$t_p = \frac{1}{v_p}\int_0^{x_{max}} \frac{dx}{\left(1 - \frac{4A}{n+2}x^{\frac{n+2}{2}}\right)^{\frac{1}{2}}}. \tag{3}$$

Moyennant un changement de variable $u = x/x_{max}$, on peut exprimer t_p sous la forme

$$t_p = \left[\frac{(n+2)m}{2^{\frac{n}{2}}\pi b R^{\frac{4-n}{2}} v_p^{\frac{n-2}{2}}}\right]^{\frac{2}{n+2}} I_p(n) \tag{4}$$

avec

$$I_p(n) = \int_0^1 \frac{du}{\left(1 - u^{\frac{n+2}{2}}\right)^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{\pi}\,\frac{\Gamma\left(\frac{2}{n+2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+6}{2n+4}\right)}, \tag{5}$$

A l'aide de la déformation maximale

$$x_{max} = \frac{v_p t_p}{I_p(n)}, \tag{6}$$

il est possible d'exprimer la pression maximale par la relation simple

$$p_{max} = \frac{(n+2) I_p^2 m}{8\pi R t_p^2}. \tag{7}$$

4. *Phase élastique.* — Soit $z = x - x_{max}$ la déformation dans la phase élastique de restitution.

La théorie de l'élasticité permet d'écrire :

$$z = \frac{3}{4}\,\frac{\mathcal{F} f(E, \sigma)}{\alpha}, \tag{8}$$

avec

$$\mathcal{F} = \frac{\alpha^3}{a^3} F, \tag{9a}$$

relations dans lesquelles $\mathcal{F}$ est la force instantanée, α le rayon de la surface de contact, a sa valeur au début de la phase élastique, $f(E, \sigma)$ la constante ci-après dépendant des modules de Young et de Poisson du mobile et de la plaque, F la force maximale :

$$f(E, \sigma) = \frac{1 - \sigma_1^2}{E_1} + \frac{1 - \sigma_2^2}{E_2}. \tag{9b}$$

L'intégration de l'équation du mouvement $m\,(d^2z/dt^2) + \mathcal{F} = 0$ fournit la durée t_e de la phase élastique, soit

$$(10)\qquad t_e = \mathrm{I}_e\sqrt{\frac{15}{16}\,\frac{m f(\mathrm{E},\sigma)}{a}},\qquad \text{avec}\quad \mathrm{I}_e = \int_0^1 \frac{dy}{\left[1-y^{\frac{5}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}} = 1,4717.$$

En calculant $f(\mathrm{E}, \sigma)$ à partir de l'énergie cinétique restituée au mobile

$$(11)\qquad \frac{1}{2}\,m v_e^2 = \frac{3}{10}\,\frac{\mathrm{F}^2 f(\mathrm{E},\sigma)}{a},$$

il est possible d'exprimer t_e sous la forme très simple

$$(12)\qquad t_e = \frac{5}{4}\,\mathrm{I}_e\,\frac{m v_e}{\mathrm{F}},$$

v_e étant la vitesse de rebondissement. La condition qui exprime l'égalité des forces à la fin de la phase plastique et au début de la phase élastique s'écrit :

$$(13)\qquad \mathrm{F} = 2\pi \mathrm{R}\,p_{\max}\,x_{\max} = \frac{n+2}{4}\,\frac{m\,\mathrm{I}_p v_p}{t_p},$$

d'où le rapport des durées :

$$(13\,b)\qquad \frac{t_e}{t_p} = \left[\frac{5}{n+2}\,\frac{1,4717}{\mathrm{I}_p}\right]\frac{v_e}{v_p} = \beta(n)\,\varepsilon,\qquad \text{avec}\quad \varepsilon = \frac{v_e}{v_p}.$$

Le tableau suivant fournit les valeurs de $\mathrm{I}_p\,(n)$ et de β en fonction de n. On retrouve les résultats de Hertz en faisant $n = 3$ et $\varepsilon = 1$.

n	2.	2,2.	2,4.	2,6.	2,8.	3.
$\mathrm{I}_p(n)$	$\frac{\pi}{2}$	1,5632	1,5251	1,5025	1,4887	1,4717
$\beta(n)$	1,1713	1,1208	1,0965	1,0647	1,0290	1

Il est possible d'évaluer la pression maximale à partir du temps de contact global $\mathrm{T} = t_e + t_p$, temps accessible expérimentalement, et du coefficient de restitution ε, soit

$$(14)\qquad p_{\max} = \frac{(n+2)\,\mathrm{I}_p^2\,m}{8\pi \mathrm{R}}\left(\frac{1+\varepsilon\beta}{\mathrm{T}}\right)^2.$$

Cette formule paraît intéressante pour définir la résistance dynamique d'un métal. Nous présentons ci-dessous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, ceux de la troisième ligne étant calculés par la formule (14).

	Métal.				
	Cuivre recuit.	Étain.	Plomb.	Duralumin.	Acier mi-dur.
Vitesse (cm/s)	50	50	313	300	300
Pression dynamique (kg/mm²)	35	24	9,6	154,5	160
» statique (kg/mm²)	30	17	8	120	110

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la non-stœchiométrie du protoxyde de fer.* Note (*) de M. **Paul Gerdanian**, présentée par M. Francis Perrin.

On rend compte des variations de l'entropie molaire partielle de l'oxygène dans le protoxyde de fer non stœchiométrique en considérant des îlots de Fe_3O_4 et la localisation des trous positifs.

Nous appliquons les techniques de la Mécanique statistique [1] à un modèle du protoxyde de fer non stœchiométrique, dans le but de retrouver certains résultats expérimentaux. Le modèle utilisé est celui de Roth [2], modifié toutefois en ce qui concerne la répartition des charges positives. Ce modèle se résume ainsi : un tel oxyde s'obtient à partir d'un réseau FeO parfait par création de lacunes dans le réseau des cations et introduction de Fe intersticiels, à raison de deux lacunes par intersticiel, et en groupant ces défauts de façon à former des îlots de Fe_3O_4 dispersés au hasard. On voit sur la figure 1 des îlots de deux types différents. La neutralité électrique est obtenue, d'une part en dotant les cations intersticiels (en position tétraédrique) d'une troisième charge positive, et d'autre part en localisant au hasard le reste des charges positives supplémentaires (qui sont en nombre égal aux cations intersticiels) sur les sites du réseau des Fe.

En supposant que seules importent les entropies de configuration lorsque la composition de l'oxyde varie, et en mesurant le degré de non-stœchiométrie Fe Oy par $x = (y - 1)/y$, on montre que l'entropie molaire partielle de l'oxygène prend la forme

$$s_{O_2} = \bar{S}_{O_2} = 4R[k(T) + s_1(x) + s_2(x)],$$

où $s_1(x)$ résulte de la distribution des charges positives sur les sites du réseau des Fe et $s_2(x)$ de la distribution des lacunes et des cations intersticiels.

On a

$$s_1(x) = \frac{1}{2} L \frac{2 - x}{x},$$

$s_2(x)$ dépend du type des îlots et de leur distribution en population. Pour calculer $s_2(x)$ nous utilisons une approximation similaire à l'approximation de Flory. Elle néglige la géométrie des îlots, ne tenant compte que du nombre de lacunes et de cations intersticiels qui les composent. Pour voir l'effet du groupement des défauts on considère le cas où tous les îlots sont du même type. Ainsi pour des îlots du premier type (*fig.* 1) constitués par deux lacunes adjacentes associées à un Fe intersticiel occupant un site tétraédrique voisin on a

$$s_2^{\mathrm{I}}(x) = L \frac{1 - x}{x^{\frac{1}{2}}};$$

dans ce cas la variation de $\bar{S}_{O_2}$ entre les limites du domaine d'homogénéité à 1104°K est

$$\Delta\bar{S}_{O_2} = \bar{S}_{O_2}(y = 1,047) - \bar{S}_{O_2}(y = 1,097) = 6,35 \text{ u. é.},$$

alors que la valeur expérimentale [3] est de 5,1 u. é.

Pour des îlots du deuxième type (*fig.* 1) on obtient

$$s_2^{II}(x) = L\,\frac{1-x}{x^{\frac{1}{4}}}, \qquad \Delta\bar{S}_{O_2} = 5,01 \text{ u. é.}$$

Et pour des îlots du troisième type

$$s_2^{III}(x) = L\,\frac{1-x}{x^{\frac{1}{6}}}, \qquad \Delta\bar{S}_{O_2} = 4,56 \text{ u. é.}$$

Pour des îlots de type supérieur $\Delta\bar{S}_{O_2}$ décroît encore, mais de plus en plus lentement.

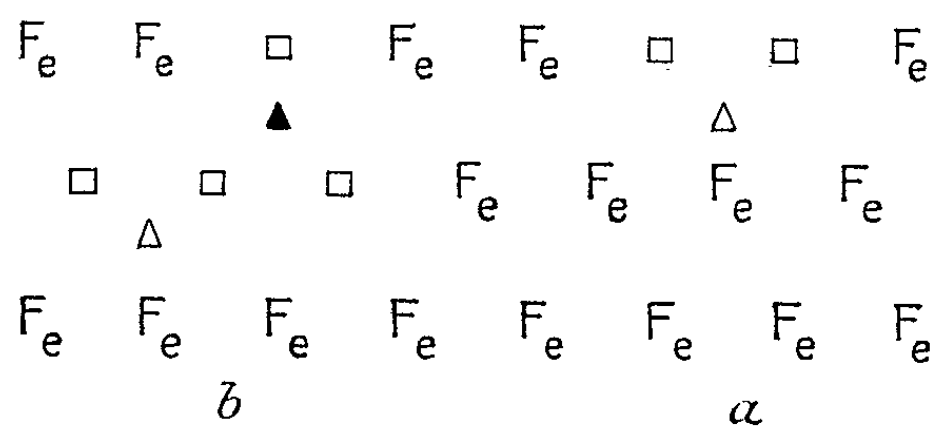


Fig. 1. — On a représenté les sites des cations dans le plan (111).
□ lacune; △ Fe interstitiel.

(*a*) Ilot du premier type;
(*b*) Ilot du deuxième type [dans cet îlot l'un des interstitiels se trouve au-dessus du plan (111), l'autre en dessous].

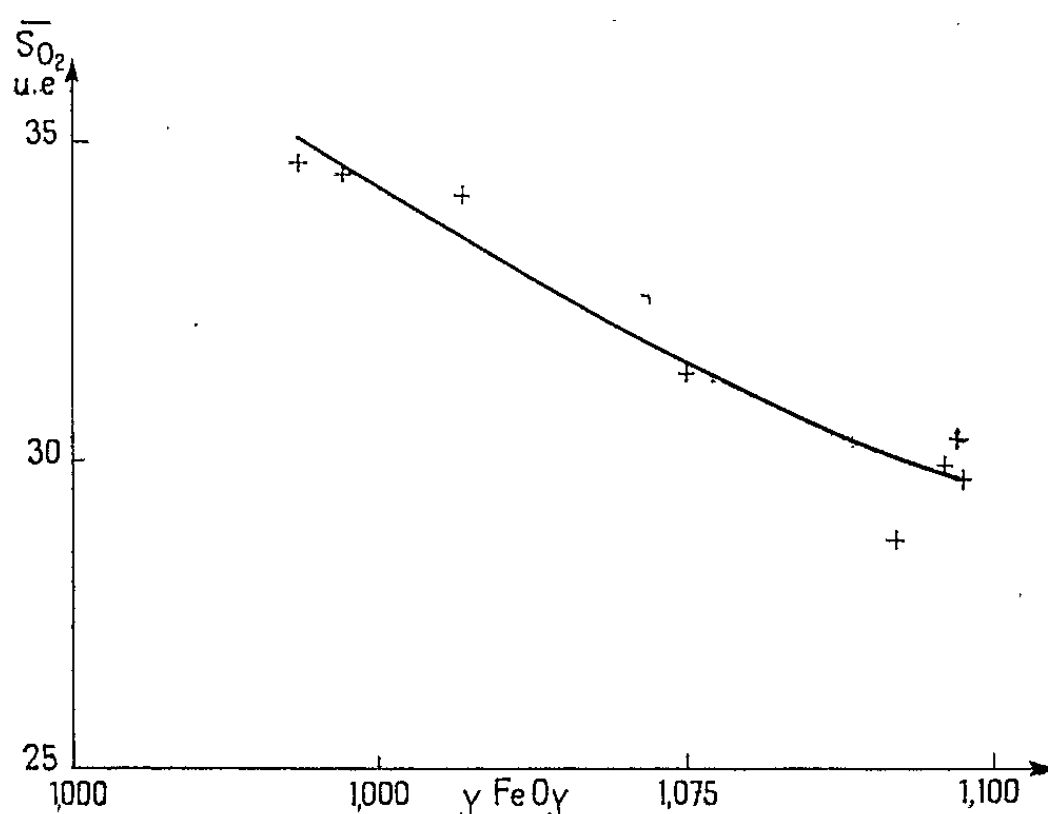


Fig. 2. — Valeurs expérimentales de l'entropie molaire partielle de l'oxygène $\bar{S}_{O_2}$ et courbe théorique dans le cas où $\sum \frac{a_i}{2i} = 0,25$.

Cette disposition des différents $\Delta\bar{S}_{O_2}$ par rapport à la valeur expérimentale (5,1 u. é.), rend possible une distribution en population des îlots, rendant compte des résultats expérimentaux. Pour une distribution, non fonction de l'écart à la stœchiométrie, de a_1 % îlots du premier type, a_2 % îlots du deuxième type, etc., on a

$$s_2 = \mathrm{L}\,\frac{1-x}{x \exp \sum \frac{a_i}{2i}} \qquad \text{avec} \quad \sum a_i = 1.$$

Pour avoir un résultat correct il suffit de prendre

$$\sum \frac{a_i}{2i} \neq 0,25.$$

On voit sur la figure 2 la disposition de la courbe théorique, dans ce cas, par rapport aux points expérimentaux.

Les possibilités du modèle ne sont pas épuisées. Il y aurait lieu notamment de considérer des distributions en population des îlots fonctions de l'écart à la stœchiométrie de façon à n'obtenir pratiquement que de petits îlots pour de faibles écarts, et à favoriser les îlots du type supérieur pour des écarts plus grands. Mais cela serait actuellement illusoire étant donné le peu de précision des valeurs de $\bar{S}_{O_2}$ qu'on a déduites des énergies libres molaires partielles de l'oxygène.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) GUGGENHEIM, *Mixtures*, chap. X.

(2) W. L. ROTH, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 140.

(3) D'après les mesures de S. M. ARIYA, M. P. MOROZOWA et L. A. SCHNEIDER, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 24, 1954, p. 37-42.

MAGNÉTISME. — *Utilité d'un hexapôle de transfert, pour l'étude à l'oscilloscope, des propriétés des couches minces magnétiques.* Note de M. **Stanislas Petit**, transmise par M. Louis Néel.

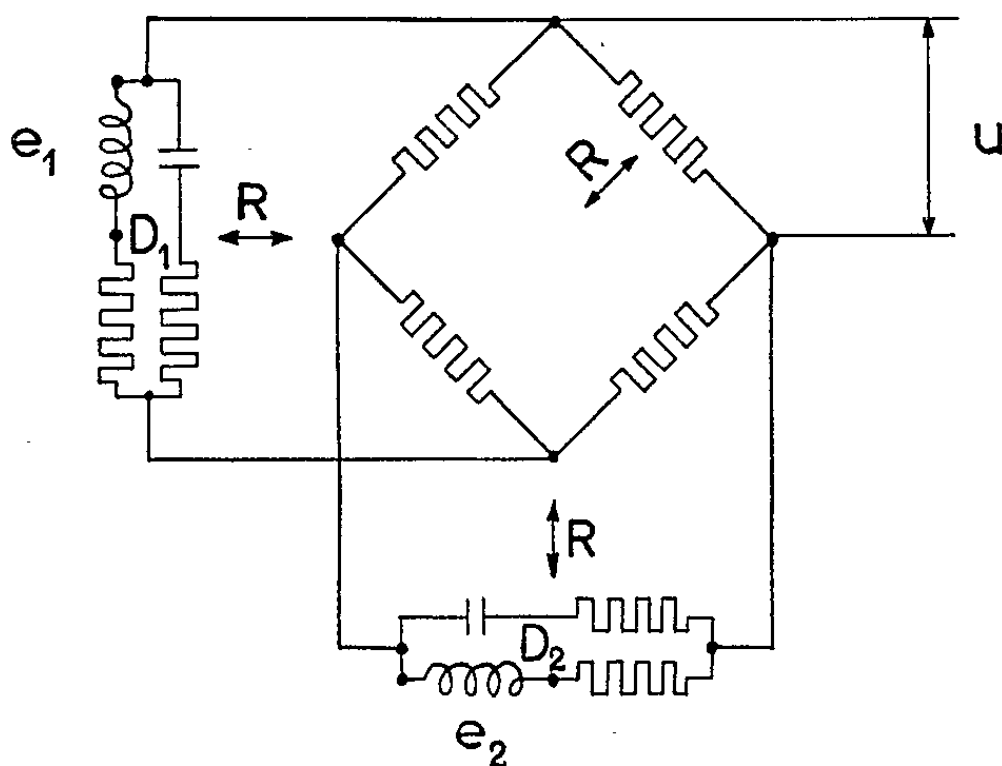
Les divers procédés utilisés pour l'étude à l'oscilloscope des propriétés des couches minces magnétiques relèvent du même principe. Ils consistent, dans le cas du tracé des cycles d'hystérésis, à appliquer aux plaques de déviations horizontale et verticale des tensions proportionnelles respectivement au courant alternatif de basse fréquence circulant dans les bobines de champ et au flux créé par l'aimantation du matériau dans une bobine de lecture placée à proximité de la couche. Le champ dans la couche étant supposé uniforme, la figure observée représenterait assez fidèlement le cycle d'hystérésis B — H du matériau s'il n'existait des causes de déformations inhérentes aux dispositifs utilisés. Ces dispositifs comportent essentiellement une bobine de lecture (1) et une bobine dite d'équilibrage (2) placées dans le champ d'une paire de bobines de Helmholtz. Les bobines (1) et (2) sont montées en opposition-série afin d'obtenir, en l'absence du matériau, la compensation des forces électromotrices parasites e_1 et e_2. L'introduction du matériau au voisinage de la bobine de lecture y fait naître une force électromotrice e et il doit apparaître sur l'oscilloscope, après intégration, une tension proportionnelle au flux induit. En fait, l'équilibrage de e_1 et e_2 est rendu délicat par la réaction mutuelle des deux bobines, et la compensation est non seulement imparfaite mais instable, même si le champ perturbateur est réduit à celui fourni par les bobines de Helmholtz, c'est-à-dire à fréquence fixe et aussi pure que possible. Le rapport signal/bruit est d'autant plus faible que les valeurs de e_1 et e_2 sont toujours très supérieures à e. Une déformation supplémentaire est causée par la réactance de dispersion des deux bobines, fonction croissante de la fréquence, et les corrections généralement prévues ne sont valables que dans un domaine restreint de fréquences.

Or, bien qu'il s'agisse du tracé d'un cycle d'hystérésis quasistatique, c'est-à-dire avec un champ de période très longue devant le temps de renversement de l'aimantation dans la couche, le temps d'établissement de la force électromotrice créée par une variation très rapide du flux ne doit pas être affecté par le circuit dans lequel elle débite.

Ces considérations nous ont conduit à étudier spécialement les conditions les plus favorables de transfert du signal jusqu'à l'entrée de la chaîne amplificatrice de déviation verticale de l'oscilloscope. Les bobines (1) et (2) sont indépendantes, chacune d'elles étant placée dans le champ d'une paire de bobines de Helmholtz qui lui est propre et pouvant constituer une bobine de lecture.

La transmission d'un signal à travers une structure quelconque à constantes localisées dépend des impédances images et de la constante de transfert. Si les impédances sont des résistances pures, la constante de transfert, réduite à la constante d'affaiblissement, est réelle. Aucun déphasage supplémentaire n'est introduit par la structure qui n'apporte donc aucune déformation au signal appliqué. Sans préjuger de sa constitution, la structure doit comporter deux entrées correspondant aux bobines de lecture et d'équilibrage et une sortie pour l'attaque de l'amplificateur de l'oscilloscope. Les conditions imposées à cet hexapôle sont les suivantes : les sources de lecture et d'équilibrage ne doivent pas réagir l'une sur l'autre; leurs forces électromotrices, quand elles sont égales, doivent fournir une tension nulle à l'entrée de l'amplificateur; une différence entre ces forces électromotrices doit fournir à la même entrée une tension proportionnelle à cette différence; le transfert du signal doit être unidirectionnel, c'est-à-dire ne pas comporter de réflexions.

La structure linéaire type, à laquelle s'applique ainsi le principe de superposition, est le pont de Wheatstone équilibré dont les quatre branches sont des résistances pures R et dont les deux diagonales, comportant les sources, ont aussi pour résistance R. Pour réaliser ces diagonales, il suffit d'insérer les bobines (1) et (2), siège des forces électromotrices e_1 et e_2, dans deux dipôles D_1 et D_2 tels que ceux représentés sur la figure. Leur impédance est une résistance pure R à toutes fréquences quand est satisfaite la relation $L/C = R^2$.



Le pont de Wheatstone étant équilibré, les dipôles D_1 et D_2 des diagonales sont rigoureusement indépendants et l'une des branches « différence » dans laquelle s'opposent les tensions parasites est reliée à l'entrée haute impédance de la chaîne amplificatrice de l'oscilloscope. Chaque dipôle actif, de force électromotrice e_1 ou e_2, débite ainsi dans un dipôle passif

de résistance R et l'on sait qu'il est équivalent à une source de résistance interne R et de force électromotrice e_{01} ou e_{02} égale à sa tension à vide.

Dans le cas où, l'équilibrage des forces électromotrices parasites ayant été fait, la force électromotrice supplémentaire e est créée dans la bobine de lecture, sa valeur équivalente est e_0 et celle de la tension utile de sortie u est égale à $e_0/4$.

Pour exprimer u en fonction de e en toute généralité, nous utiliserons le calcul symbolique, en désignant l'opérateur par p.

Soit

$$u(p) = \frac{1}{4} e(p) \frac{1}{1 + \frac{L}{R} p}.$$

L'intégration de $u(t)$ au moyen d'un système résistance-capacité (R_i, C_i) produira une tension $v(t)$ telle que

$$v(p) = u(p) \frac{1}{1 + R_i C_i p} = \frac{1}{4} e(p) \frac{1}{1 + \frac{L}{R} p} \frac{1}{1 + R_i C_i p}.$$

T étant la période du champ appliqué et la condition $L/R \ll T/2 \ll R_i C_i$ étant remplie, la tension $u(t)$, dans l'intervalle de temps compris entre L/R et T/2, a la forme de $e(t)$, et $v(t)$, celle du flux $\Phi(t)$.

Nous considérerons le cas extrême dans lequel le temps de renversement de l'aimantation serait si faible devant la durée d'une alternance du champ, qu'on pourrait admettre l'échelon-unité pour loi du flux et l'impulsion-unité pour celle de la force électromotrice induite :

$$\Phi(t) = \Upsilon(t) \sqsupset \frac{1}{p}, \qquad e(t) = -\Upsilon'(t) \sqsupset -1 = e(p).$$

Les tensions $u(t)$ et $v(t)$ s'écrivent

$$u(t) = -\frac{1}{4} \frac{R}{L} e^{-\frac{t}{\frac{L}{R}}} \Upsilon(t), \qquad v(t) \cong \frac{1}{R_i C_i} \left[e^{-\frac{t}{R_i C_i}} - e^{-\frac{t}{\frac{L}{R}}} \right] \Upsilon(t).$$

A partir du temps L/R, $u(t)$ tend vers zéro comme $e(t)$, et $v(t)$ est proportionnelle au flux initial.

De la transmission sans déformation d'une seule impulsion à travers l'hexapôle de transfert linéaire, il est aisé de déduire celle d'un train d'impulsions à la fréquence de récurrence du champ, chaque passage par la valeur du champ coercitif commandant le renversement de l'aimantation dans la couche. Le cas traité, d'un temps de renversement négligeable devant la durée d'une alternance, permet l'étude rigoureuse des cas réels.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Vérifications expérimentales de la réduction des pertes par diffusion et du confinement par la superposition de champs H. F. et magnétique statique.* Note (*) de MM. **Térenzio Consoli** et **René Le Gardeur**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans une Note précédente (1) l'expression de la force s'exerçant sur le plasma confiné par des champs magnétique statique et électromagnétique stationnaire dans une cavité sphérique, a été donnée. On expose dans cette Note les résultats expérimentaux qui confirment l'existence de cette force.

Le confinement d'un plasma dense ($\omega_p \gg \omega$ du champ H. F.) par la pression d'un champ électromagnétique, est basée sur son comportement métallique. Le champ H. F. isole le plasma des parois et le chauffe. Nous avons déjà défini par ailleurs (2) les conditions expérimentales fondamentales pour un fonctionnement correct : appliquer le champ H. F. à un plasma initial dont les caractéristiques physiques ($ne \div 10^{13}/\text{cm}^3$, Te et Ti $\div$ 2 eV) assurent le comportement métallique, et qui, géométriquement, est concentré au voisinage de l'axe du mode. Ces conditions déterminent un coefficient de surtension élevé et permettent de réduire le glissement de la fréquence de résonance du mode excité à 2 à 3 % de cette fréquence. (On diminue le glissement dû au passage du gaz neutre au gaz ionisé. Ne restent principalement que l'influence des variations de forme et de la position du noyau de plasma.) La poursuite de ce glissement de fréquence par l'oscillateur de puissance se trouve ainsi facilité.

Le dispositif expérimental. — Il a été décrit dans la référence (2). Rappelons que la cavité sphérique utilisée résonne à 1130 Mc pour le mode TE_{110}. Deux hublots sur un diamètre perpendiculaire à l'axe du champ permettent l'observation optique ou les mesures U. H. F. sur l'onde de 2 mm (*fig.* 1 B). Une sonde logée dans l'épaisseur de la paroi et polarisée négativement par rapport au plasma permet la mesure du courant de diffusion.

Nous n'avons utilisé jusqu'ici que deux oscillateurs coaxiaux équipés de triodes de puissance pour l'excitation de mode TE_{110}. Les puissances en régime continu et en régime pulsé (100 μs) sont respectivement de 20 kW et 200 W.

Résultat des mesures. — Pour une pression de travail

$$10^{-5} < p < 10^{-3} \text{ mm Hg}$$

avec des gaz tels que A, H_2, He et pour des champs magnétiques de 0 à 1000 gauss.

Fonctionnement en régime pulsé. Évidence du confinement. — On a utilisé une décharge pulsée I = 100 A, τ = 100 μs. Les densités atteintes sont de l'ordre de 7.10^{13} e/cm^3 et la température ionique est de l'ordre de 2 eV. Ces mesures ont été faites avec des interféromètres U. H. F.

pour la mesure des densités ($\lambda = 2$ mm avec focalisation à lentilles, *fig.* 1 B) et optique pour la mesure des températures (Fabry-Perot, raie H_α). L'application d'une impulsion de champ H. F. de 20 kW accroît la densité d'un facteur 2 à 3 et augmente le temps de survie du plasma observé sur

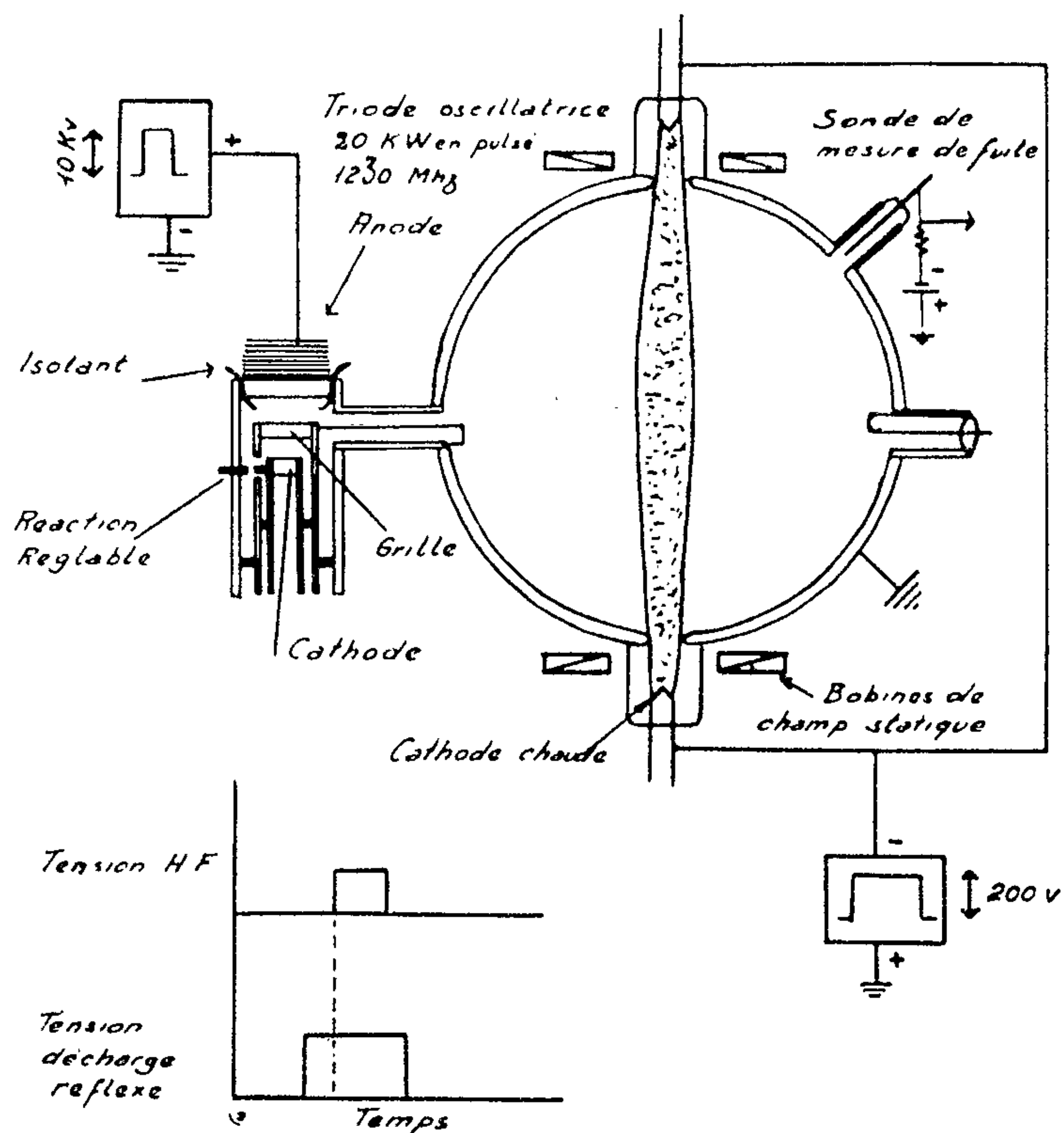


Fig. 1 A.

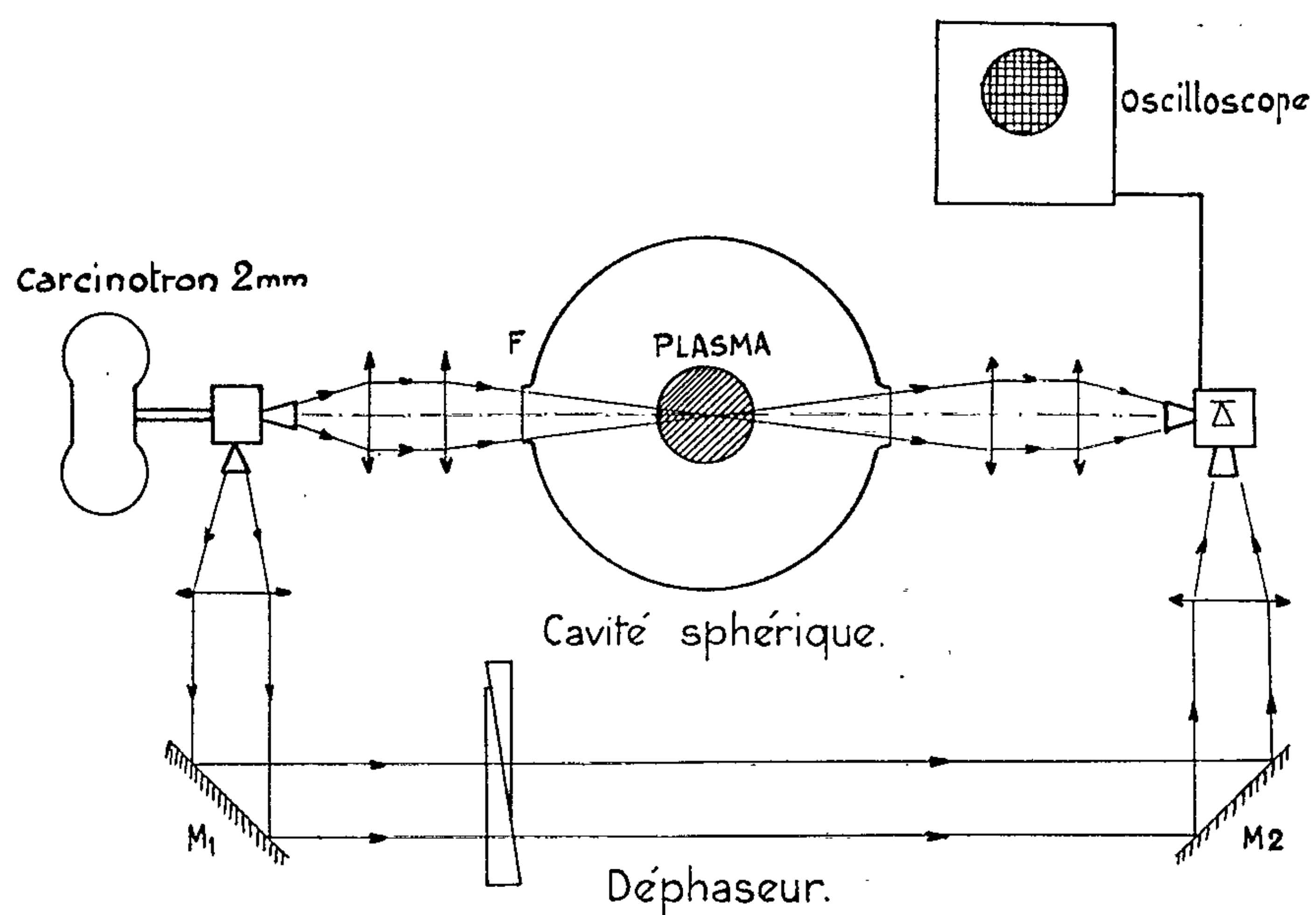


Fig. 1 B.

l'interférogramme lorsqu'elle est appliquée dans la période de déionisation (c'est-à-dire à tension de décharge arrêtée). Cet accroissement de la densité ne peut être attribuée à l'ionisation par la H. F., car l'ionisation totale des neutres (ce qui est incompatible avec les puissances utilisées) ne donnerait à la pression de $4 \cdot 10^{-4}$ mm qu'un accroissement de 10 % environ.

Fonctionnement en régime continu. — Le régime continu convient aux mesures de flux de diffusion. Des considérations d'évacuation de chaleur nous ont fait limiter le courant de la décharge à 8 A.

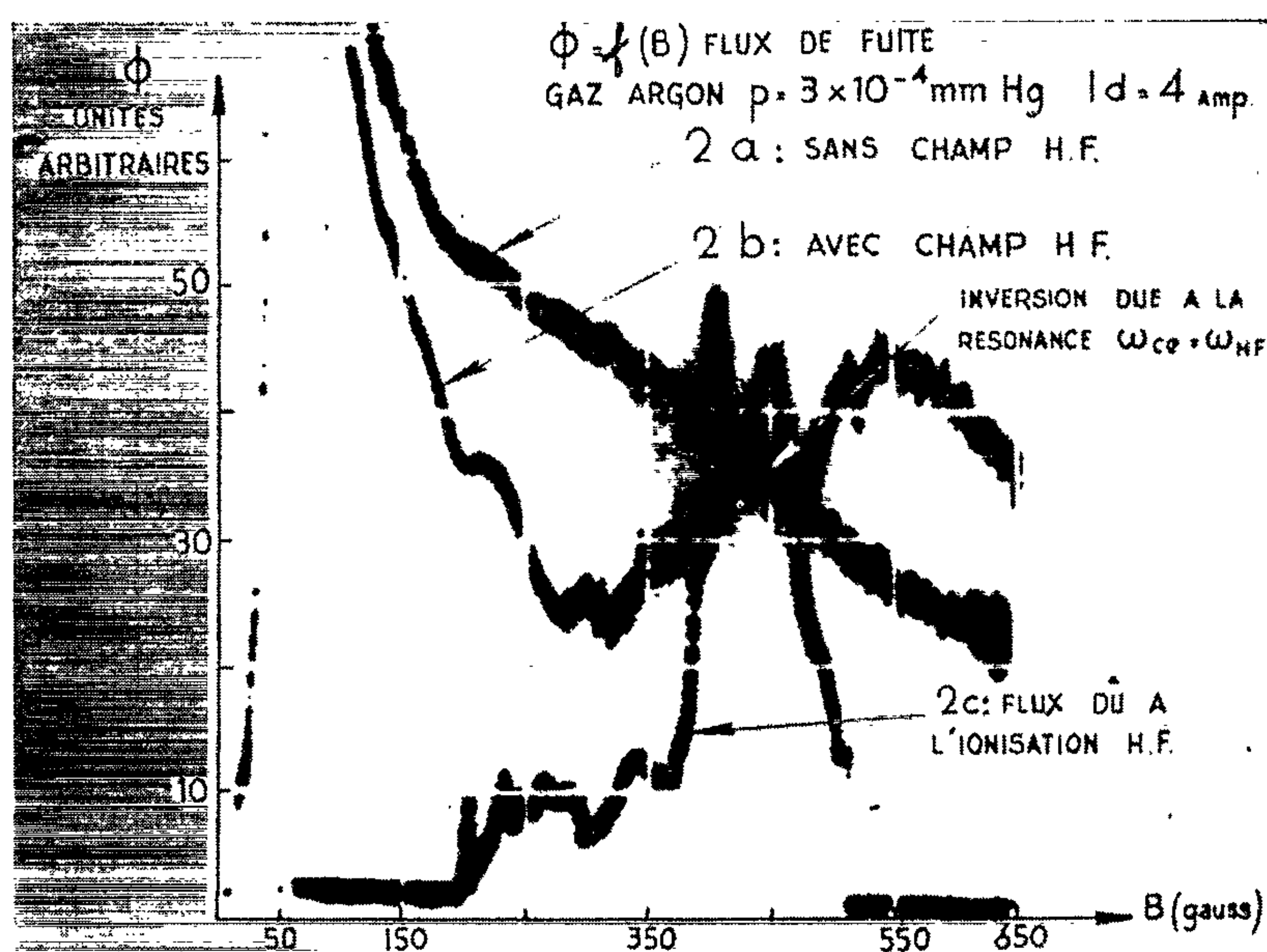


Fig. 2.

Nous avons enregistré sur un oscillographe à mémoire les courbes de flux de diffusion en fonction du champ magnétique statique (*fig.* 2).

La courbe 2 *a* représente le flux de diffusion de la décharge seule, 2 *b* la diffusion de la décharge en présence du champ H. F., 2 *c* l'ionisation par la H. F. seule, en absence de décharge, pour les champs B_0 et (E, H). L'ionisation due à la H. F. est, à l'exception du voisinage immédiat de la résonance $\omega_{ce} = \omega_{HF}$ inférieure au flux de fuite (*fig.* 2 *a* et *c*) et même pour cette résonance inférieure à 10 % de la densité initiale (*voir* plus haut). De toute façon, elle fausse dans un sens favorable la mesure, la réduction mesurée du flux de diffusion étant inférieure à sa valeur réelle. Cette réduction ainsi que l'inversion de la force après la traversée de la résonance (courbe 2 *b* passe au-dessus de 2 *a*) sont évidentes sur la figure 2.

Pour les conditions expérimentales choisies, les effets de confinement et de réduction semblent bien en accord avec les résultats prévus par la théorie.

(1) T. CONSOLI et R. LE GARDEUR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3188.

(2) T. CONSOLI, R. LE GARDEUR et L. SLAMA, *Conférence de Salzbourg*, septembre 1961,

(*Saclay, Service de Physique appliquée. Section d'Ionique générale.*)

DÉCHARGES DANS LES GAZ. — *Caractéristiques de fonctionnement d'une lampe à cathode creuse (lampe de Schüler) refroidie par eau, en atmosphère d'hydrogène à basse pression.* Note (*) de M. **Maurice Bécart** et M[lle] **Monique Buissart**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude de la décharge en atmosphère d'hydrogène. Tracé des caractéristiques de fonctionnement. Influence du diamètre du trou cathodique.

Des Notes précédentes (¹) contiennent les caractéristiques de fonctionnement d'une lampe de Schüler à refroidissement par eau, travaillant en atmosphère d'hélium, d'air ou d'argon à basse pression. Nous avions remarqué que les caractéristiques $V = f(p)$, différence de potentiel aux bornes de la lampe en fonction de la pression, pour des décharges dans l'air et dans l'hélium présentaient des points anguleux.

Utilisant l'hydrogène comme gaz de remplissage, nous cherchons maintenant si pareille discontinuité subsiste et quelle est, dans ce cas, l'influence du diamètre du trou cathodique, la cathode étant toujours en aluminium. Les courbes $V = f(p)$ pour l'hydrogène nous ont montré que les conditions de décharge n'étaient parfaitement reproductibles que si l'on procédait à un rinçage de la lampe après chaque tracé de courbe. Ce rinçage se fait par une décharge en atmosphère d'argon pendant une durée de 30 à 45 mn environ, à la pression la plus basse et au potentiel le plus élevé qui permettent encore à la décharge de se rassembler. La nécessité de cette opération semble due à l'absorption irrégulière de l'hydrogène par la surface de la cathode; en conséquence, un renouvellement de la surface cathodique est obligatoire.

Les figures 1, 2, 3 et 4 donnent les caractéristiques de fonctionnement pour des diamètres de trou cathodique de 4, 3,5, 2,5 et 2 mm.

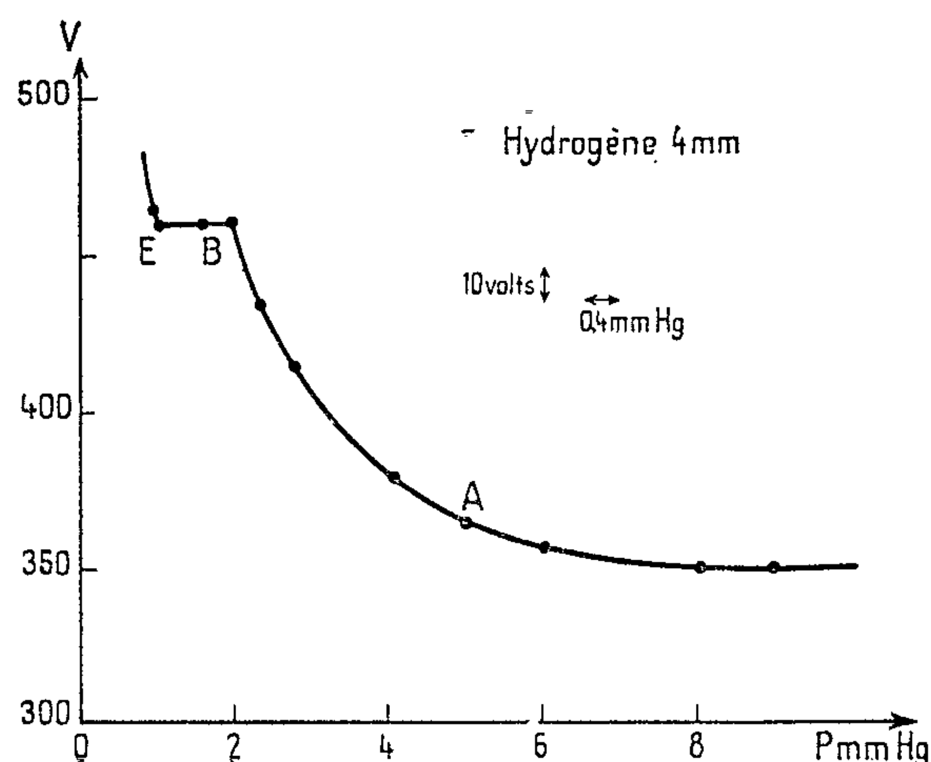


Fig. 1.

Remarquons que pour les fortes pressions les potentiels de fonctionnement sont sensiblement les mêmes et que l'allumage de la lampe, lorsqu'il a lieu, se fait à peu près pour la même pression d'hydrogène (4,6 à 5 mm Hg).

Toutes les courbes tracées pour des cathodes de diamètres différents (sauf pour celle de 2 mm) présentent un palier pour des potentiels d'autant

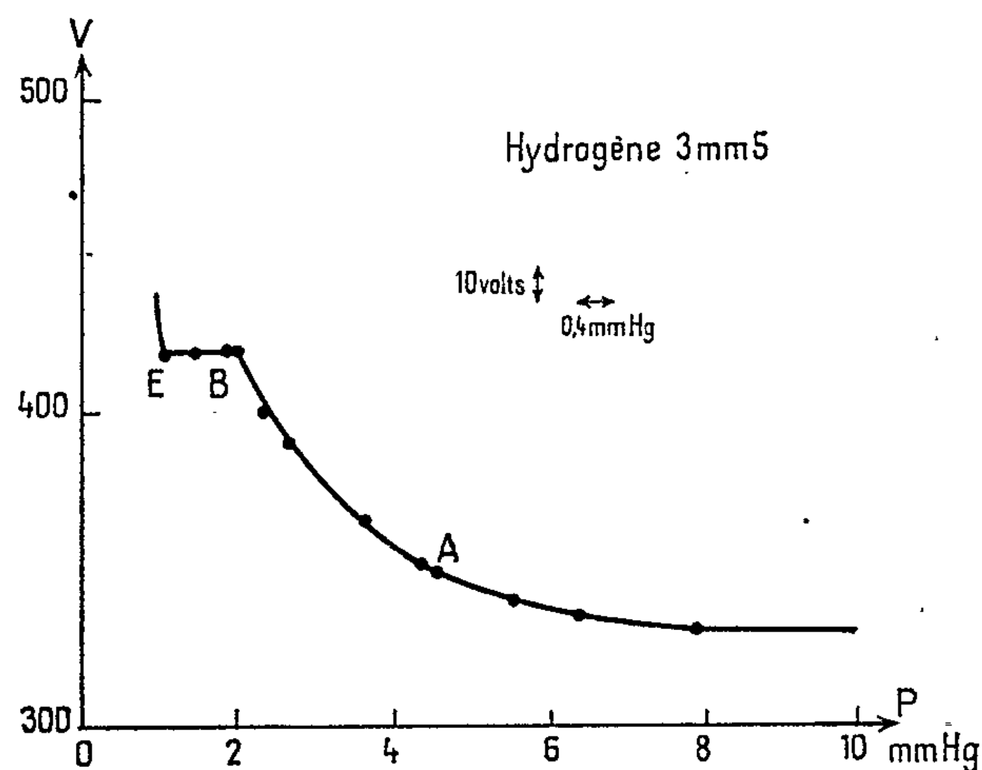


Fig. 2.

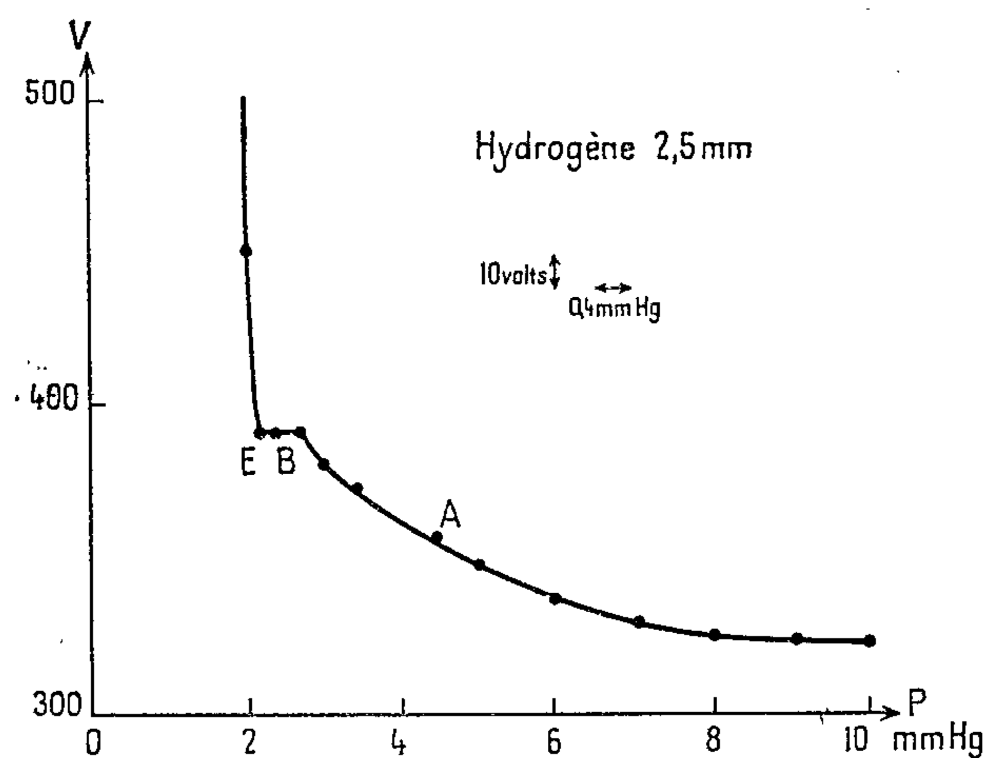


Fig. 3.

plus faibles que le diamètre du trou cathodique est plus petit (*voir* tableau). La largeur du palier varie dans le même sens que le diamètre du trou et s'annulerait pour la cathode de 2 mm.

Nous pensons que ce palier, lié à « l'effet de cathode creuse », peut être interprété par le mécanisme suivant : les électrons émis par la cathode sont accélérés par la chute de potentiel cathodique. Ils traversent la lumière négative, pénètrent dans l'espace obscur diamétralement opposé et sont renvoyés une deuxième fois à travers la lumière négative. Quand on atteint le point B, le nombre de chocs étant suffisamment réduit, le processus se

répète à nouveau, ce qui accroît l'effet de cathode creuse et donne par suite une variation moins rapide du potentiel quand la pression diminue. On arrive ainsi à l'autre extrémité E du palier où la pression du gaz est insuffi-

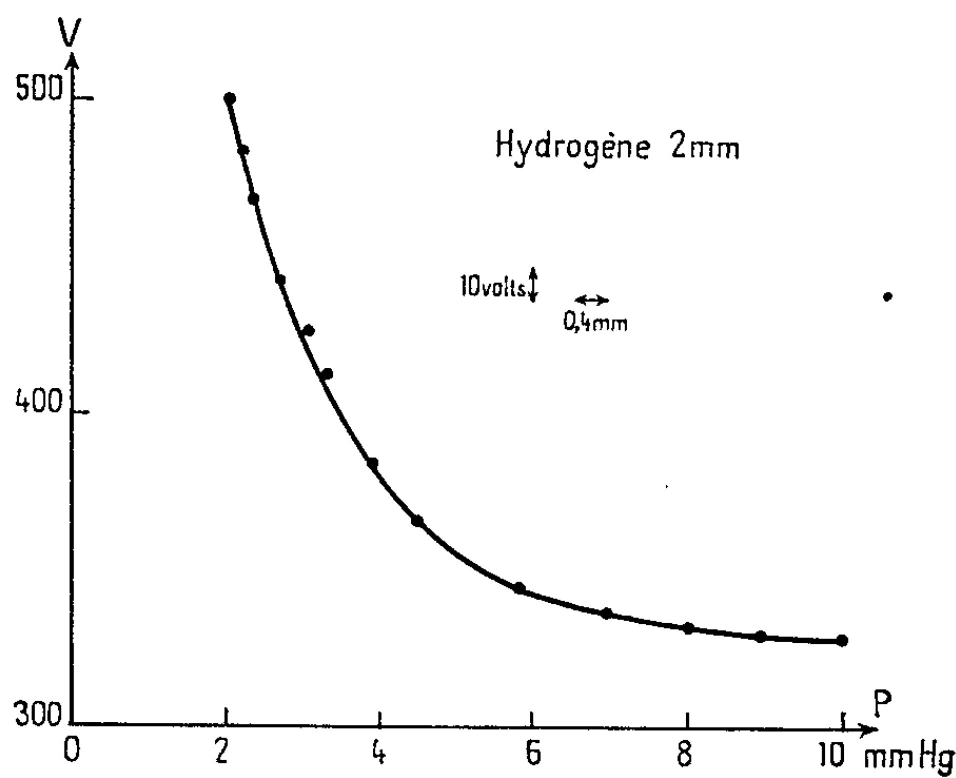


Fig. 4.

sante pour entretenir la décharge. La décharge cesse de se concentrer dans le trou cathodique, puis la lampe de Schüler s'éteint, et il y a une brusque variation de la tension à ses bornes.

Valeurs au point B *des caractéristiques et largeur du palier* Δp.

l, libre parcours moyen de l'électron calculé à partir de la formule de Clausius :

$$l = \frac{3}{4 n \pi \sigma^2}.$$

	4 mm.	3,5 mm.	2,5 mm.
V (volts)................	460	420	390
p (mm).................	2	2,02	2,70
Δp (mm)................	0,96	0,94	0,60
l........................	0,37	0,37	0,28

En admettant ce mécanisme, on peut alors dire que, si avec la cathode de 2 mm la lampe ne s'allume pas, c'est que le palier, dont la longueur caractérisant Δp serait faible, se produirait pour une pression égale ou très voisine de celle qui correspondrait à l'allumage de la décharge en cathode creuse. Il y aurait donc, en même temps, allumage et extinction sans aucune discontinuité dans la courbe, avec toutes les cathodes dont le diamètre est inférieur à 2 mm.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) J. Roig et M. Bécart, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1262 et 1606.

(*Institut de Physique de Lille.*)

ÉLECTRICITÉ APPLIQUÉE. — *Sur une nouvelle méthode de production d'aérosols aqueux porteurs d'ions oxygène négatifs permettant d'étudier l'action de gros ions Langevin de synthèse sur les êtres vivants.* Note (*) de M. **André Langevin**, présentée par M. Robert Courrier.

L'action des ions oxygène de l'air sur les organismes vivants avait déjà été soupçonnée dès 1780 par Bertholon. Elle a été ensuite étudiée par plusieurs auteurs.

Parmi ceux-ci il faut citer le physiologiste Vlès ([1]) en France et Tchijevsky ([2]) en U. R. S. S.

Ces divers travaux ont établi l'action bienfaisante et indispensable à la vie des petits ions oxygène négatifs et l'action le plus souvent nocive des ions positifs sur les êtres vivants.

Nous avons pensé que l'utilisation de gros ions, constitués par association de petits ions oxygène négatifs avec des aérosols aqueux (eau distillée) donnerait des résultats plus intéressants et fournirait aux physiologistes et à la thérapeutique des possibilités nouvelles.

En effet un tel procédé remédie au principal inconvénient des petits ions : leur grande mobilité et par suite leur recombinaison rapide et leur vie très courte.

Paul Langevin ([3]) a montré que si l'on désigne par α le coefficient de recombinaison et par K_1 et K_2 les mobilités des ions négatifs et positifs, qui ne sont pas égales mais voisines l'une de l'autre, le rapport du nombre des recombinaisons d'ions au nombre des collisions entre ions de signe contraire est représenté, théoriquement et pratiquement par

$$E = \frac{\alpha}{4\pi(K_1 + K_2)}.$$

Cette quantité E n'est pas rigoureusement une constante mais reste voisine de l'unité en s'en rapprochant de plus en plus lorsque la mobilité des ions est plus faible.

Comme nos gros ions ont une mobilité plusieurs milliers de fois plus faible que les petits ions oxygène, leur coefficient de recombinaison est aussi plusieurs milliers de fois plus faible.

On dispose ainsi d'une ionisation qui se conserve beaucoup plus longtemps. Pour une même intensité d'ionisation initiale un plus grand nombre d'ions peut pénétrer dans les alvéoles des poumons. On doit donc obtenir un effet beaucoup plus intense avec les gros ions, c'est ce que l'expérience a confirmé.

Pour la production des petits ions négatifs d'oxygène nous avons utilisé la technique de l'ionisation par barbotage, perfectionnée de telle façon que

nous réussissons à obtenir avec un débit d'air de 20 l/mn un courant d'ionisation de 10^{-7} A. Pour transformer ensuite les petits ions en gros ions nous associons à cette source de petits ions un dispositif de production d'aérosol aqueux. Les gouttelettes de l'aérosol ont des dimensions de l'ordre de 1/10e de micron.

Ensuite pour séparer totalement les ions positifs des ions négatifs, nous utilisons un dispositif sélecteur d'ions dérivé de la méthode d'Ebert pour la mesure de l'intensité d'ionisation. Notre procédé consiste à utiliser un condensateur cylindrique tout à fait analogue à celui qu'utilisait Ebert. Mais l'armature intérieure pleine est remplacée par un cylindre de toile métallique rigide. Le gaz ionisé au lieu de passer entre les deux armatures passse à l'intérieur de l'armature en toile métallique après avoir été soumis au champ électrique intérieur du condensateur.

Si le champ électrique est d'intensité suffisante entre les deux armatures, on élimine du gaz tous les ions d'un signe déterminé. Les ions de signe contraire passés à l'intérieur du cylindre en toile métallique où ne règne plus aucun champ électrique sortent librement par un tube isolant.

Ce sélecteur permet, par simple inversion du signe de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes, d'éliminer à volonté tous les ions positifs ou tous les ions négatifs.

L'avantage de notre méthode sur celles qui consistent à produire de petits ions oxygène avec une haute tension (10 000 à 80 000 V) ou avec des corps radioactifs plus ou moins nocifs comme le tritium est qu'elle ne présente plus aucun danger pour l'expérimentateur comme pour le sujet traité par les ions.

Elle met donc à la disposition des chercheurs et des praticiens de nouvelles possibilités d'études et d'applications dans de meilleures conditions.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) VLÈS, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 216 et 197, 1933, p. 777.

(2) TCHIJEVSKY et VASSILIEV, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 2031.

(3) P. LANGEVIN, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 414 et 533.

(École Supérieure de Physique et Chimie.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Dispositif statique de régulation de tension et de fréquence d'un groupe de puissance moyenne comportant un moteur à courant continu et un alternateur.* Note (*) de MM. **Jean Coulon** et **Serge Vacquie**, transmise par M. Charles Camichel.

Il peut être nécessaire de disposer d'une tension alternative aussi stable que possible, dont la fréquence reste très voisine de la fréquence de consigne. Si le problème admet des solutions électroniques dans le cas des faibles puissances, il exige des machines tournantes dans le cas de puissances plus importantes.

Un moteur à courant continu à excitation indépendante est alimenté par une batterie d'accumulateurs et entraîne un alternateur afin d'assurer la continuité de fourniture d'énergie même en l'absence de tension au réseau alternatif. En temps normal la batterie est en tampon sur un chargeur alimenté par ce dernier réseau.

Si l'alimentation provenant de la source alternative vient à manquer; le moteur à courant continu continue à tourner, tandis qu'au fur et à mesure de la décharge de la batterie, sa vitesse décroît. Cette vitesse peut également être modifiée par les variations de la charge.

L'alternateur est couplé arbre à arbre avec le moteur, et la tension qu'il fournit dépend de la vitesse de rotation.

Une régulation suppose donc : d'une part, l'asservissement de l'excitation de l'alternateur aux variations de la tension qu'il fournit; d'autre part, l'asservissement de l'excitation du moteur aux variations de fréquence de la tension de l'alternateur.

Le principe de la régulation de fréquence est représenté sur la figure 1.

Le détecteur d'écart est un transformateur à trois enroulements du type décrit par l'un d'entre nous dans une Note antérieure ([1]). L'enroulement central est chargé par une capacité choisie de telle sorte que la fréquence de résonance soit supérieure de quelques périodes à la fréquence de consigne. On montre, dans ces conditions, que la tension secondaire du transformateur varie de façon quasi linéaire avec la fréquence. Cette tension secondaire redressée agit sur l'enroulement de commande d'un mutron préamplificateur.

La polarisation fixe de ce mutron est obtenue en utilisant le courant base-collecteur, maintenu à sa valeur de saturation, d'un transistor OC 30. Un amplificateur magnétique de puissance fournit, après redressement, le courant d'excitation du moteur.

La régulation en fréquence suppose une bonne régulation en tension. En effet, le détecteur d'écart de fréquence est sensible aux variations de la tension appliquée au primaire du transformateur à trois enroulements.

La régulation en tension (*fig.* 2) est calquée sur la régulation précédente. Ici, on asservit l'excitation de l'alternateur, aux variations de la tension qu'il fournit, variations appliquées, après redressement, à l'enroulement de commande d'un amplificateur magnétique. Comme ci-dessus, la polari-

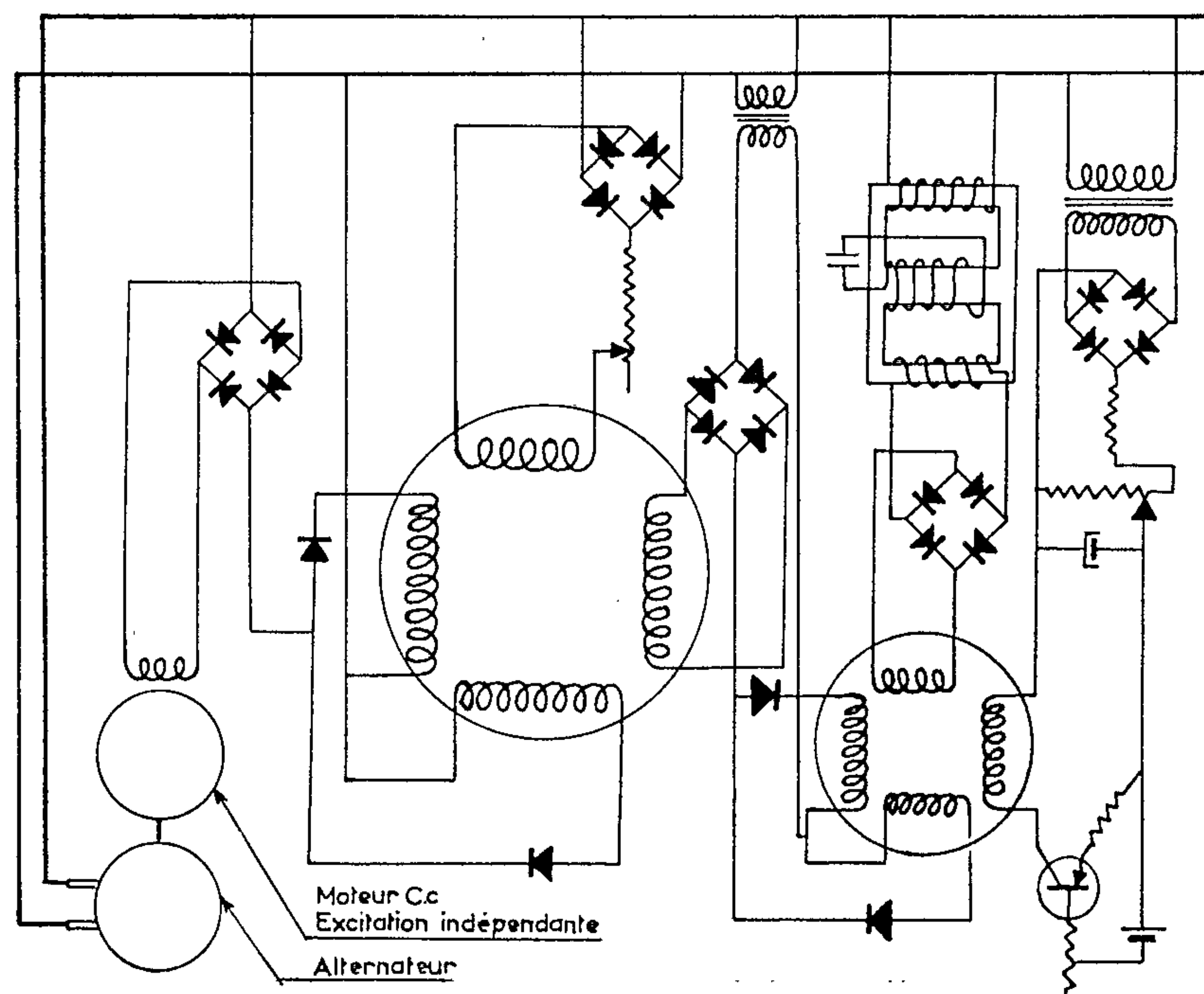


Fig. 1.

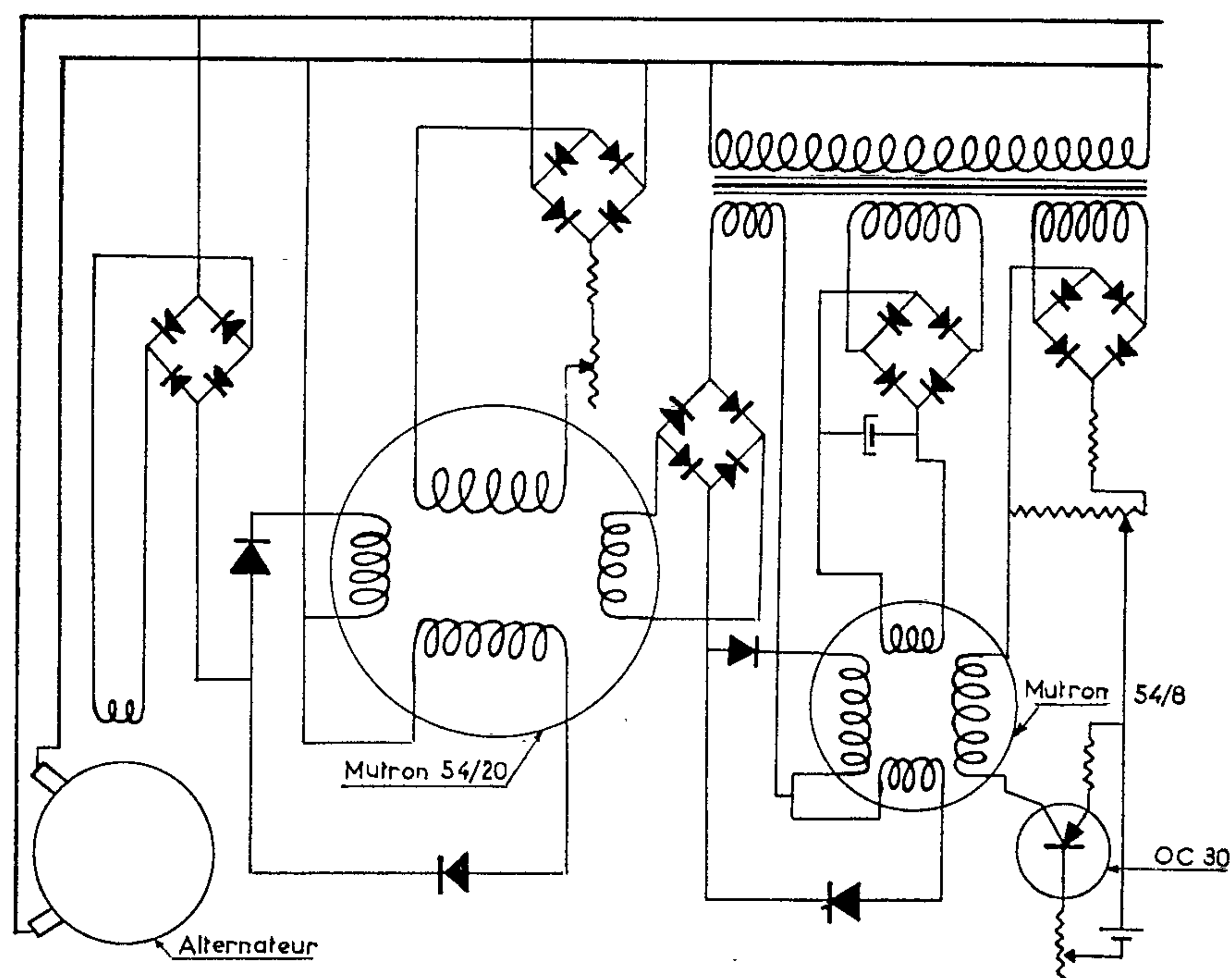


Fig. 2.

sation de l'amplificateur est fournie par le courant base-collecteur d'un transistor maintenu à la saturation. Une amplification de puissance fournit le courant des inducteurs de l'alternateur.

L'expérience montre que le double dispositif envisagé ci-dessus donne de bons résultats. En particulier, on peut remarquer qu'il n'a pas été indispensable de faire intervenir des réseaux correcteurs.

La stabilité est bonne ainsi que permettent de le constater les caractéristiques en boucle ouverte.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1298.

(*Laboratoire Électrotechnique et Électronique industrielle de l'E.N.S.E.E.H.T.*)

OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE. — *Mesure de la distribution de densité électronique dans les plasmas cylindriques par interférométrie microonde.* Note (*) de M. **Jean Wegrowe**, présentée par M. Francis Perrin.

On a essayé d'appliquer des techniques d'optique lumineuse à un procédé de diagnostic hyperfréquence en vue d'accroître sa finesse de résolution dans l'espace.

On a réalisé un interféromètre schématisé sur la figure 1. Cet interféromètre a été réalisé pour une longueur d'onde de 8,6 mm ([1]).

Le cornet C_1 joue le rôle d'une source ponctuelle, et, par suite des phénomènes de diffraction, on obtient, au voisinage de l'image géométrique I de C_1 dans la lentille L_1 un pinceau fin dont les surfaces équiphases sont des plans perpendiculaires à l'axe optique ([1]).

La lentille L_2 forme l'image de I au centre de C_2 et excite, dans le guide d'onde qui suit, une onde (onde de mesure) qui s'y propagera et sera comparée en amplitude et en phase avec une onde de référence.

La colonne de plasma a son axe dans le plan π. Comme il est mal commode de déplacer C_2 sans déplacer C_1 pour explorer l'image (rigidité des guides d'ondes), c'est tout l'appareil qu'on déplace selon Iy autour de la colonne.

Dès lors, le plasma, supposé non absorbant et à symétrie cylindrique de révolution est exploré par le pinceau fin, qui ne subit pas de déformations importantes si l'indice de réfraction n du plasma est assez voisin de l'unité. L'onde de mesure subit un déphasage proportionnel à l'intégrale de $(n - 1)$ le long de la corde traversée.

Si le vecteur champ électrique dans l'onde exploratrice reste perpendiculaire au champ magnétique continu éventuellement appliqué, $n = [1 - (N/N_c)]^{1/2}$ où N_c est la densité de « coupure » pour la longueur d'onde utilisée ($N_c = 1,5.10^{13}$ électrons/cm^3 pour $\lambda = 8,6$ mm).

De la connaissance du déphasage $\varphi(h)$ le long de la corde en fonction de la cote h de celle-ci, on peut déduire celle de l'indice, donc de la densité en fonction du rayon dans la colonne par diverses méthodes numériques (inversion d'une intégrale d'Abel).

La résolution est cependant limitée par la diffraction (en particulier : diamètre du faisceau).

L'erreur qu'on commet en négligeant l'épaisseur du pinceau donc en assimilant le déphasage θ de l'onde de mesure à φ, a pu être évaluée ([2]). Dans certaines conditions (explicitées sur la figure 2) on peut dire que cette erreur est inférieure à l'écart maximal entre la courbe et sa tangente, autour du point de mesure, sur un intervalle voisin de la « largeur » du faisceau explorateur (celle-ci est de l'ordre de λ : « largeur » de la tache de diffraction).

La mesure brute pourra donc, bien souvent être considérée comme satisfaisante. (On a pu d'ailleurs établir des formules pour effectuer une correction valable dans les conditions évoquées.)

L'erreur de réglage de phase et de lecture est faible : de l'ordre de 1° de phase sur l'appareil réalisé.

A titre d'illustration, le dispositif a été appliqué à un tube d'éclairage du commerce (tube Phillips TL 16 W, dépourvu de poudre fluorescente). C'est un tube cylindrique [diamètre : $2R = 3$ cm, à vapeur de mercure dans atmosphère d'argon ($p \simeq 3$ mm Hg)]. Les électrodes sont des filaments chauds.

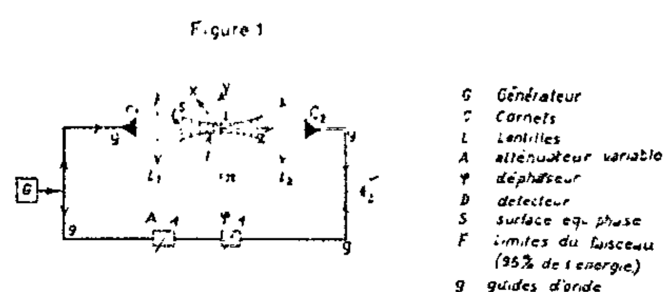
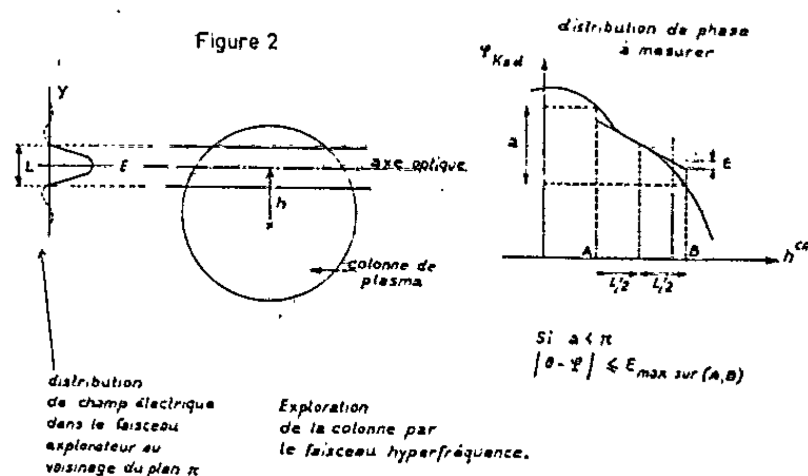
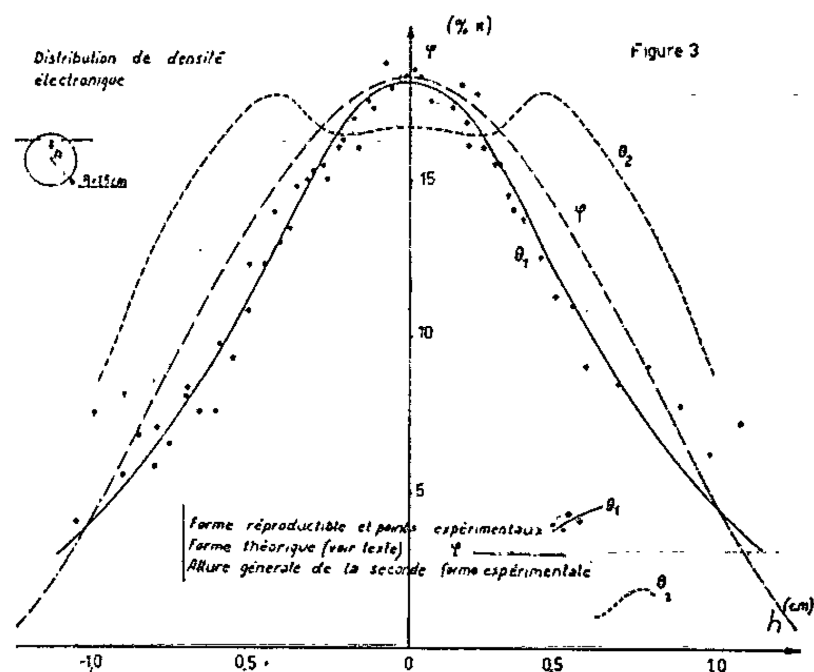


Schéma de l'interféromètre.



Principe de l'exploration et précision de la mesure brute.



Courbes d'explorations suivant les cordes.

En supposant le fonctionnement du tube uniquement gouverné par la diffusion ambipolaire, on peut calculer la répartition de la densité électronique en fonction du rayon [3]. Le mode principal de cette distribution s'écrit $N(r) = N_0 J_0 (2,4\, r/R)$.

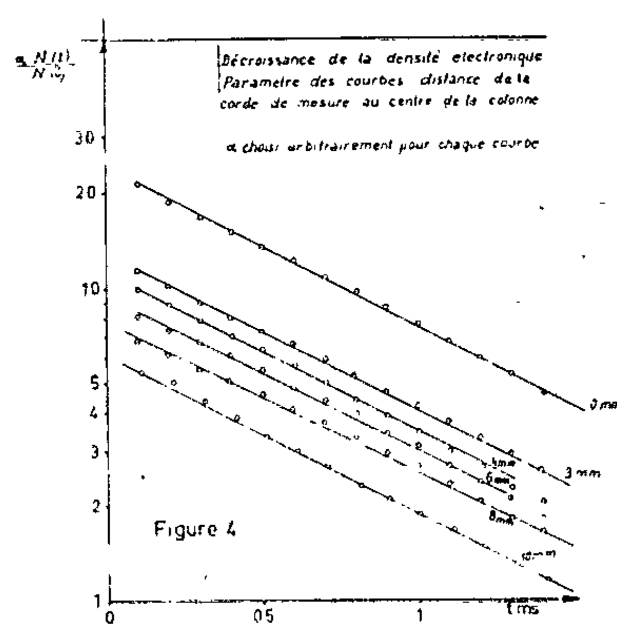
Le déphasage le long des cordes est donné par

$$\varphi(h) = \frac{4\pi}{\lambda} \int_h^R \frac{\left[1 - \sqrt{1 - \frac{N}{Nc}}\right]}{\sqrt{r^2 - h^2}}\, r\, dr.$$

La courbe $\varphi(h)$ a été représentée sur la figure 3 pour $N_0 = 1{,}27.10^{12}\,cm^{-3}$.

On a représenté deux formes de courbes expérimentales obtenues de manière reproductible. Leur différence d'aspect, entre elles et entre l'une d'elles et la courbe théorique peut être attribuée à l'excitation de modes supérieurs de densité électronique [de la forme $N_{0k} J_{0k} (j_{0k}\, r/R)$, où j_{0k} sont les racines successives de la fonction J_0].

Les filaments sont supposés être la cause de l'excitation variable de ces différents modes sans que changent apparemment les conditions de fonctionnement du tube.



Des mesures de décroissance du plasma ont également été effectuées. Au-delà d'un temps de l'ordre de 100 μs après la coupure de l'alimentation du tube, la décroissance de la densité se produit suivant une loi exponentielle dont la constante de temps ne change pas lorsque varie l'ordonnée de la corde de mesure (*fig.* 4). Ce dernier fait montre que la loi de décroissance est la même en tous les points de la colonne et laisse le choix de l'interprétation entre les processus de disparition des électrons par diffusion ambipolaire (les modes supérieurs disparaissent assez rapidement pour ne plus avoir d'influence visible après 100 μs) ou par attachement à des neutres [4]. Faute d'avoir pu faire varier suffisamment de paramètres, on ne peut que donner la valeur de la constante de temps globale : $\tau = 0{,}86 \pm 0{,}06$ ms qui correspondrait, dans le cas de la diffusion ambipolaire pure à une mobilité des ions positifs mis en jeu d'environ 30 cm²/V.s (ramené à 0°C, 1 atm).

(*) Séance du 25 avril 1962.

[1] J. Wegrowe, Rapport Interne n° 93, 1960, S. R. F. C., C. E. A.
[2] J. Wegrowe, Rapport Interne S. R. F. C. (sous presse).
[3] Von Engel, *Ionized gases*, Clarendon Press, Oxford, 1955.
[4] H. J. Oskam, *Thèse*, Utrecht, 1957.

(*Groupe de Recherches de l'Association Euratom-C. E. A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine*
et *Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, Marcoussis, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Conduction thermique de monocristaux paramagnétiques dilués à basse température et sous champ magnétique.* Note (*) de MM. **Bernard Dreyfus**, **Albert Lacaze** et **François Zadworny**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs présentent les résultats de la mesure de la conduction thermique à basse température, en présence d'un fort champ magnétique, d'échantillons monocristallins d'alumine contenant de faibles concentrations d'impuretés magnétiques (chrome et vanadium). On observe une variation relativement importante de la conductivité.

Les interactions entre un ensemble de spins et le gaz de phonons dans un monocristal diélectrique ont été récemment étudiées par la relaxation paramagnétique ([1]) et l'absorption d'ondes ultrasonores ([2]). Il nous a semblé intéressant d'envisager le problème sous un aspect voisin, c'est-à-dire par l'étude de l'influence d'un champ magnétique sur la conduction thermique K.

Déjà, Rosenberg et Sujac ([3]) ont mesuré, en champ nul, la conductivité d'échantillons contenant différents types d'impuretés. Il semble que les impuretés paramagnétiques, possédant des niveaux séparés par le champ électrostatique cristallin, abaissent K plus notablement que les autres. Dans nos expériences, nous mettons en évidence l'influence de la séparation par un champ des sous-niveaux magnétiques sur K, ce qui permet d'éliminer les effets de différence de masses ou de tailles.

Dispositif expérimental. — La méthode est classique. On mesure le flux de chaleur traversant l'échantillon et le gradient de température une fois le régime permanent établi. Les températures sont repérées à l'aide de résistances de carbone. Les mesures sont effectuées entre 1,3 et 4,2°K en champ nul et dans un champ de 17 500 Oe, parallèle au gradient de température, produit par une bobine sans fer extérieure au cryostat.

Les résistances de carbone ont été étalonnées en mesurant la pression d'hélium à l'aide d'un bulbe en contact avec le groupe de mesure. Cet étalonnage a été fait sans champ et *avec champ* de manière à éliminer le faible effet de magnétorésistance. Nous avons de plus contrôlé (*fig.* 1) sur un échantillon non magnétique, que la courbe K (T) obtenue est la même avec et sans champ, dans la limite de précision des mesures. A ce propos, signalons que les erreurs relatives, dues aux incertitudes géométriques, affectent davantage la valeur absolue de K (T), que la variation de celle-ci sous l'effet d'un champ magnétique.

Échantillons. — Étant donné les dimensions relativement élevées des cylindres (longueur : 40 mm; diamètre : 8 mm) nous avons été amenés à choisir des échantillons d'Al_2O_3 monocristallins contenant de faibles concentrations (jusqu'à 1 %) de chrome (rubis) et de vanadium.

RÉSULTATS. — Dans les courbes ci-contre, nous donnons les résultats préliminaires de nos mesures.

Figure 1 : Al_2O_3 pur (avec et sans champ). Nous avons reporté également les résultats de Berman ([1]) sur des cylindres de diamètres plus petits. L'influence des dimensions sur le libre parcours moyen est manifeste et correspond à la grande pureté de l'alumine utilisée.

Figure 2 : Al_2O_3 contenant 0,01 et 1 % de chrome avec et sans champ.

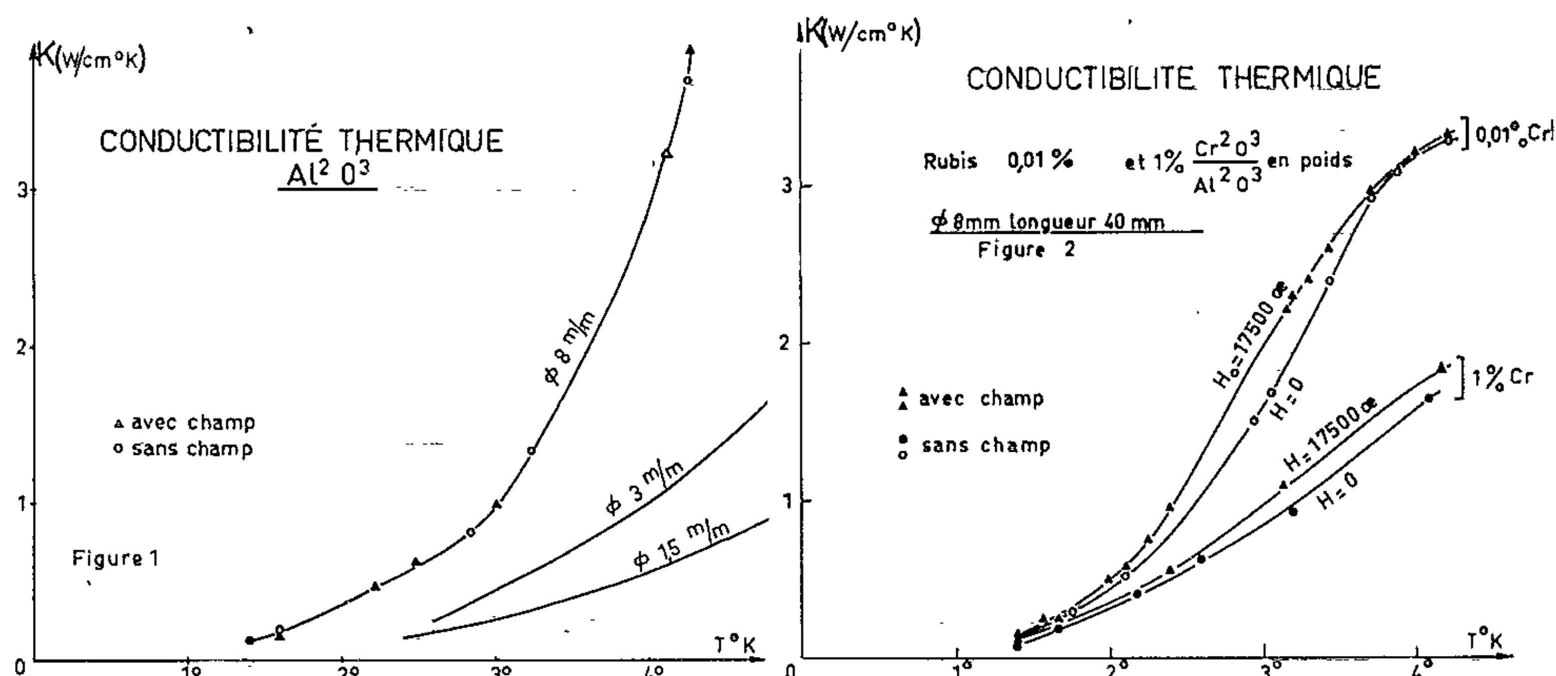
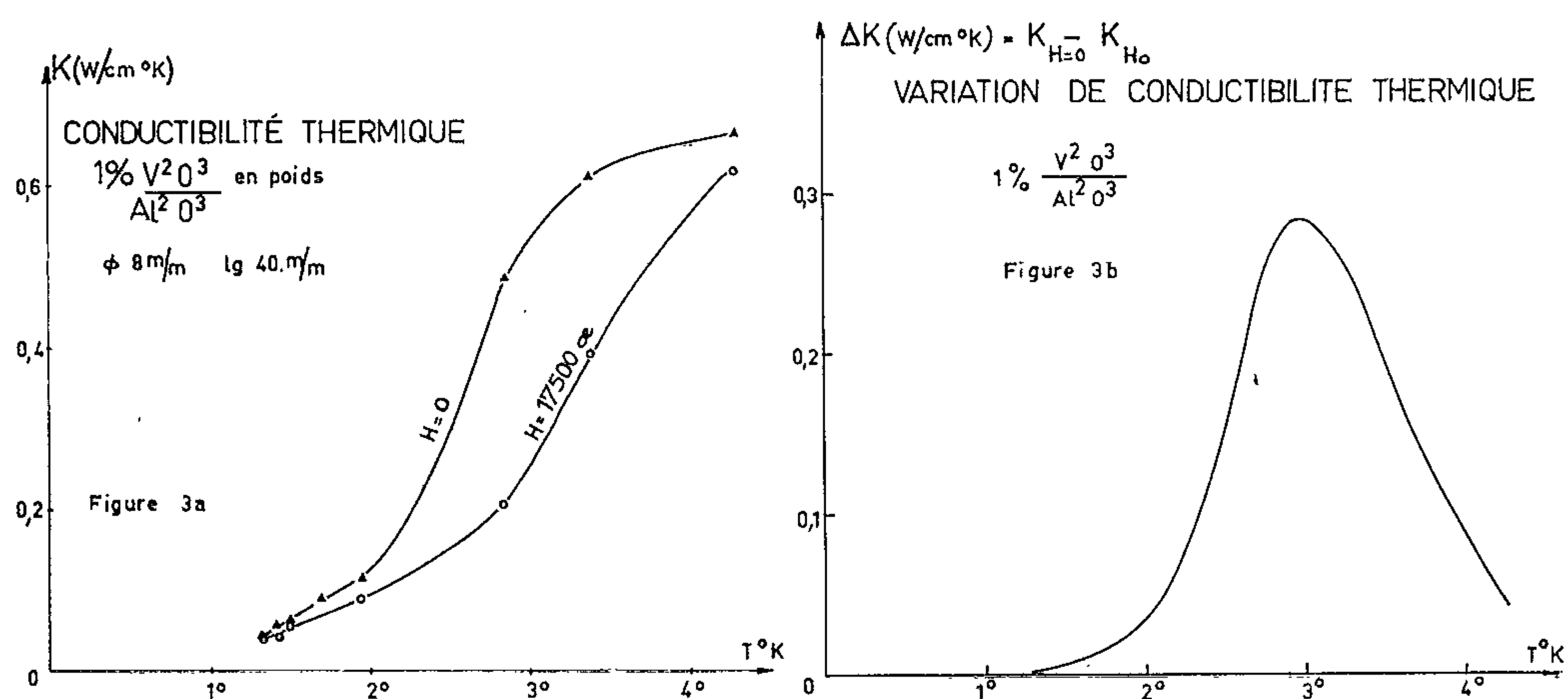


Figure 3 *a* : Al_2O_3 contenant 1 % de vanadium avec et sans champ.

Figure 3 *b* : Variation absolue ΔK de la conductivité due au champ pour l'échantillon précédent, montrant l'existence d'un maximum.



DISCUSSION. — Pour un échantillon donné on peut admettre que le champ magnétique n'agit que sur les *collisions inélastiques phonons-spins*.

Pour un doublet de Kramers nous avons évalué cet effet pour les transitions à un et deux phonons [([5]), ([6])]. Dans un modèle simplifié, sans interactions des spins entre eux, nous trouvons ([7]) que l'action du champ diminue K, au moins dans la région de température où nous avons opéré (pour un magnéton de Bohr H = 17 500 Oe correspond à une énergie

d'environ 1°K). Or nous avons expérimentalement constaté le fait surprenant que K *augmente* en présence de H pour l'ion Cr^{+++}. Nous pensons que ceci peut être dû à la présence d'une faible séparation des niveaux électroniques en champ nul (0,38 cm^{-1} pour Cr^{+++}). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris des mesures sur des impuretés de terres rares qui ont, en plus, l'avantage de présenter des interactions d'échange beaucoup plus petites que les métaux de transition. En effet, le peu d'influence de la concentration noté sur Al_2O_3 contenant 0,01 et 1 % de chrome, nous incite à penser que ces interactions (60 cm^{-1} pour deux proches voisins) jouent un rôle primordial. Nous n'écartons pas non plus la possibilité d'une conduction par les ondes de spins (8), car sous 17 500 Oe dans le domaine de température étudié, l'orientation des spins est considérable.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) A. A. MANENKOV et A. M. PROKHOROV, *J. E. T. P.*, 11, 1960, p. 527.
(2) S. A. ALTSCHULER, B. I. KOTCHELAEV et A. M. LEOUCHIN, *Usp. Ph. Nauk*, 75, 1961, p. 459.
(3) H. M. ROSENBERG et B. SUJAC, *Phil. Mag.*, 5, n° 60, 1960, p. 1299.
(4) R. BERMAN, E. L. FOSTER et J. M. ZIMAN, *Proc. Roy. Soc.*, A 231, 1955, p. 457.
(5) M. W. P. STRANDBERG, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1204.
(6) R. M. ORBACH, *Thesis*, University of California (non publiée).
(7) B. DREYFUS et F. ZADWORNY (sous presse).
(8) O. BETHOUX, P. THOMAS et L. WEIL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2043.

(*Laboratoire des Basses Températures C. N. R. S., Université de Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la formation de monocristaux de magnétoplombite en présence de l'oxyde de thallium.* Note (*) de MM. **Helmy Makram** et **Ramanathan Krishnan**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La formation de monocristaux de magnétoplombite Pb $Fe_{12}O_{19}$ au cours de la cristallisation des monocristaux de ferrite type grenat de formule générale 5 Fe_2O_3, 3 M_2O_3 (où M désigne l'yttrium ou un ion des terres rares) est un phénomène connu. Elle s'observe, avec des rendements variables, pendant le refroidissement des mélanges de sels fondus contenant les oxydes Fe_2O_3 et Y_2O_3 avec comme fondants de l'oxyde ou du fluorure de plomb.

Au cours de nos différentes préparations de monocristaux de grenat d'yttrium, nous avons obtenu des résultats qui sont en accord avec les expériences décrites dans la littérature [(1), (2)]. Nous pouvons résumer les conditions de formation de Pb $Fe_{12}O_{19}$ de la façon suivante :

1° Lorsqu'on utilise le PbO seul, comme fondant, la magnétoplombite commence à cristalliser à 1235°C, et le rendement atteint son maximum à 1 000°C. Dans l'intervalle de température compris entre 1 000 et 900°C, le rendement diminue très rapidement. La formation a lieu entre 1 235 et 1 000°C environ.

2° Lorsqu'on utilise comme fondant un mélange de PbO et de Pb F_2, il y a peu de formation de Pb $Fe_{12}O_{19}$. Dans ce cas, on peut augmenter le rendement, en employant des mélanges plus riches en oxydes de fer.

Nous avons observé des résultats intéressants dans une série d'expériences dans lesquelles nous avons remplacé l'oxyde d'yttrium par l'oxyde de thallium.

Les études ont été faites avec comme fondant, d'une part le PbO, d'autre part des mélanges de PbO et Pb F_2, dans le rapport de 3/4 (exprimé en proportions moléculaires). Nous avons fait varier également le rapport Fe_2O_3/Tl_2O_3 dans de larges limites (entre 1,5 et 11) pour étudier le rôle de l'oxyde de thallium.

Dans tous les essais nous avons observé la formation de magnétoplombite bien cristallisée. Les quantités obtenues étaient plus grandes quand nous utilisions uniquement de l'oxyde de plomb comme fondant, et dans ce cas la dimension des cristaux pouvait atteindre 10 mm (suivant leur plus grand axe). Mais comme dans ces conditions il est nécessaire d'opérer entre 1 235 et 900°C, ce qui entraîne certains inconvénients, il nous a paru utile de préciser également les conditions d'utilisation des mélanges PbO + Pb F_2.

A cet effet, nous avons déterminé le diagramme de fusion du système (3 PbO + 4 Pb F_2)-(5 Fe_2O_3 + 3 Tl_2O_3). La figure 1 montre la variation de la température effective de fusion en fonction du pourcentage molé-

culaire du mélange (5 Fe_2O_3 + 3 Tl_2O_3) ajouté au fondant entre o et 5o %. Cette courbe a été déterminée par la méthode classique de trempe. On voit que les températures de fusion restent assez basses, ce qui est un avantage du point de vue pratique. Avec ce fondant, il est possible d'obtenir la formation des monocristaux de Pb $Fe_{12}O_{19}$, dans une zone de température comprise entre 1 000 et 900°C.

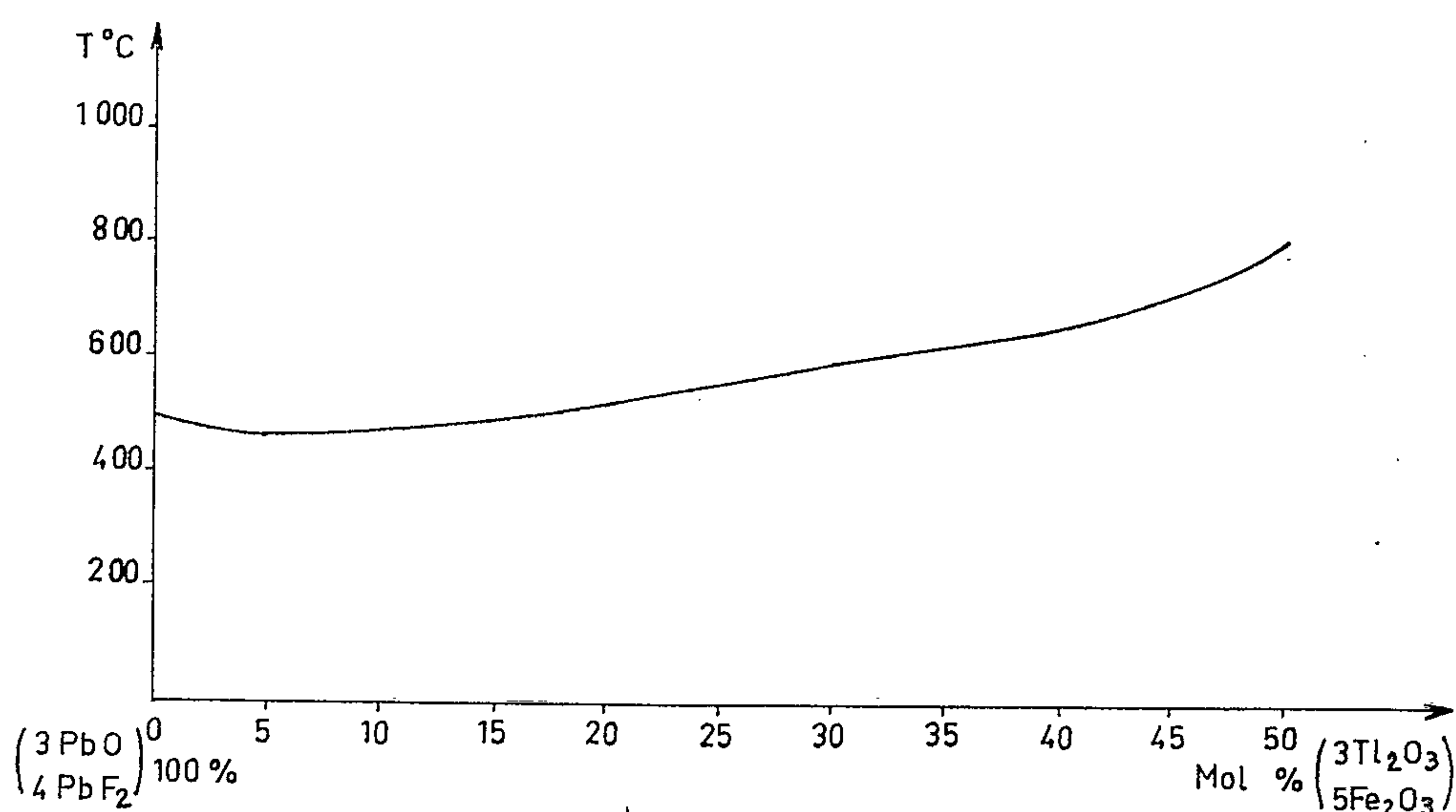


Fig. 1.

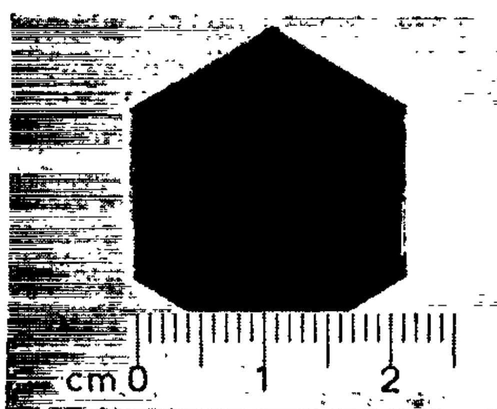


Fig. 2.

Citons, à titre d'exemple, un essai sur un mélange ayant comme composition, exprimée en pourcentages moléculaires, 26 PbO; 34 PbF_2; 25 Fe_2O_3; 15 Tl_2O_3. Ce mélange qui fond à 650°C (± 10°), a été porté à 1 000°C et cette température a été maintenue pendant 4 h puis abaissée à 900°C environ avec une vitesse de refroidissement de 3°/h. La cristallisation a donné une quantité importante de magnétoplombite; les monocristaux avaient des faces très bien développées et des dimensions pouvant atteindre 25 mm (la figure 2 reproduit la photographie d'un de ces cristaux). Nous avons tenté de répéter la même expérience dans les mêmes conditions de traitement thermique, mais sans oxyde de thallium, avec la composition suivante : 30 PbO, 40 PbF_2, 30 Fe_2O_3. Mais nous n'avons obtenu après

solidification, qu'une poudre contenant de très petits cristaux et qui ont été identifiés comme étant des cristallites de magnétoplombite, par examen au microscope et mesure du point de Curie.

Nous pouvons conclure que les bains de fusion contenant de l'oxyde de fer en proportion assez faible, et comme fondant un mélange de $PbO + PbF_2$, qui seraient en principe peu favorables à la formation de la magnétoplombite, deviennent très intéressants pour la préparation de monocristaux de ce composé s'ils sont additionnés d'oxyde de thallium. Ceci peut être attribué au fait que Tl_2O_3 possède un point de fusion bas (717°C) ce qui abaisse considérablement le point de fusion du mélange et évite ainsi la dissociation de la magnétoplombite en PbO et oxyde de fer; par ailleurs, l'oxyde de thallium jouerait peut être le rôle de catalyseur en activant la formation de la magnétoplombite.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) J. W. NIELSEN, *J. Appl. Phys.*, 29, n° 3, mars 1958, p. 390-391.

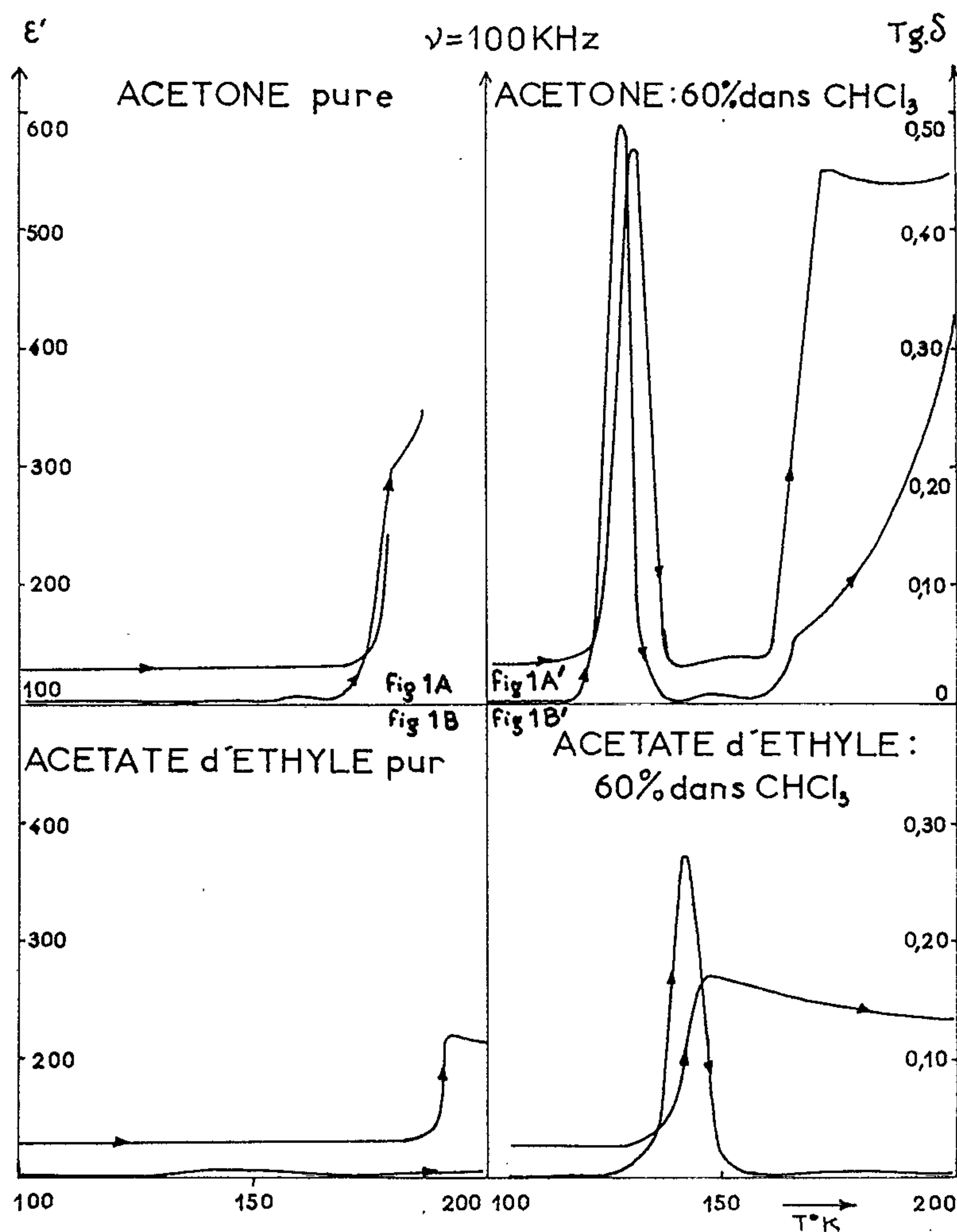
(2) J. W. NIELSEN, *J. Appl. Phys.*, 31, n° 5 suppl., mai 1960, p. 51 S-52 S.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du solide du C. N. R. S., Bellevue.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'absorption dipolaire Debye de liquides organiques congelés. Solutions congelées dans* CCl_4 *ou* $CHCl_3$. Note (*) de Mme **Madeleine Jaffrain** et M. **Jean Charles**, transmise par M. Jean Lecomte.

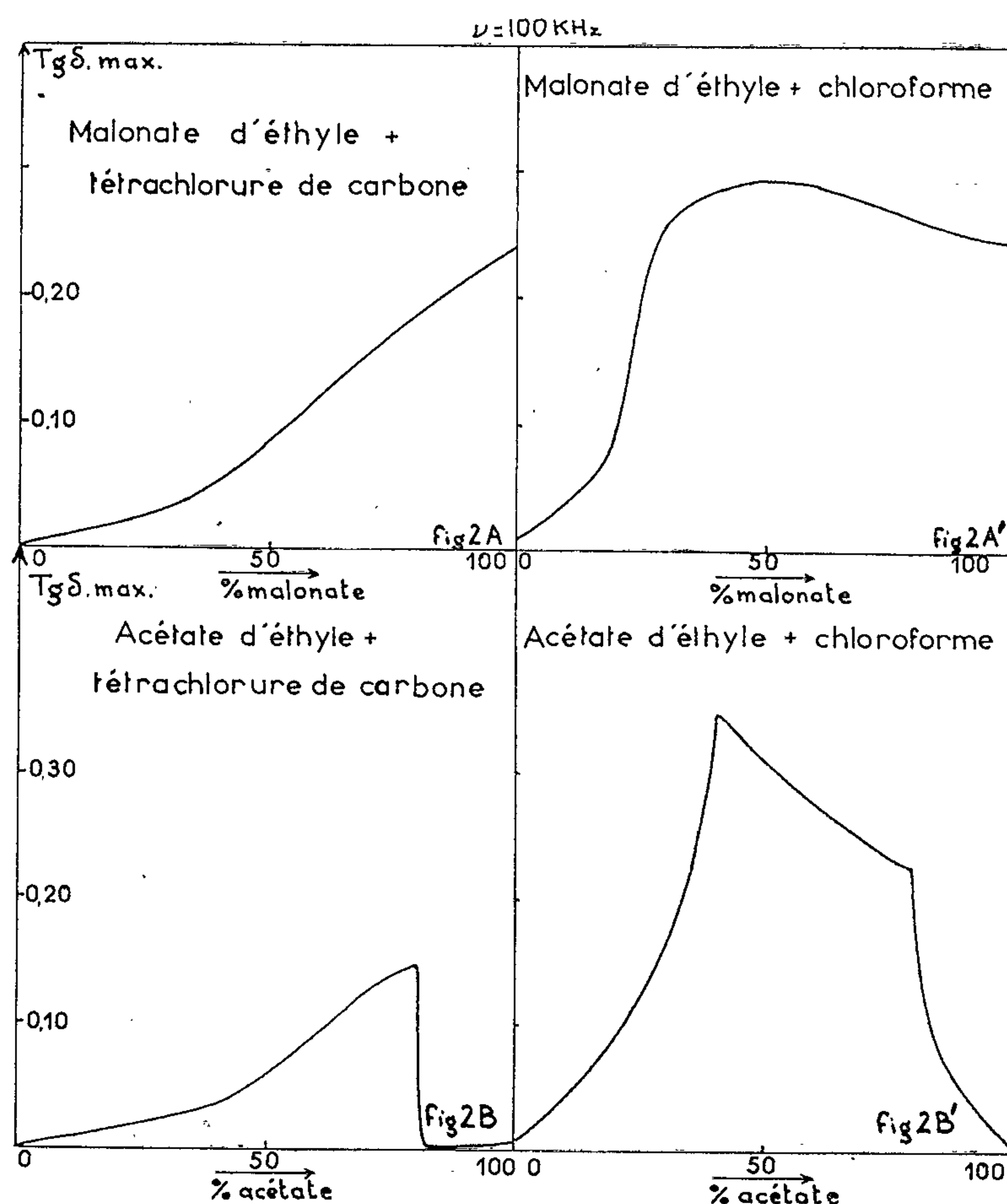
Nous étendons à des *solutions* nos recherches précédentes (1) sur les propriétés diélectriques de composés organiques congelés renfermant C=O : Pour l'acétate d'éthyle *pur*, l'absorption dipolaire Debye (A. D. D.) est *très faible* (tg $\delta < 0{,}0010$; ν = 100 kHz); par *dilution dans* CCl_4 *ou* $CHCl_3$, l'*A. D. D. apparaît, très intense* (tg $\delta \sim 0{,}1500$ à $0{,}3000$) : la dilution favorise le maintien de l'état surrefroidi. Nous examinons également le cas des solutions d'acétone, de malonate d'éthyle, etc.

1. Acétate d'éthyle; acétone. *Changements de phase et apparition de l'A. D. D.* — L'acétate d'éthyle pur (*fig.* 1 B) comme l'acétone pure (*fig.* 1 A) présentent, au réchauffement, un changement de phase avec montée brusque de ε' (état cristallin-état liquide) : Au-dessous du changement de phase, l'*A. D. D.*, *correspondant à l'état cristallin est très*



faible (tg $\delta < 0{,}0010$; $\nu = 100$ kHz). Par contre, une *intense A. D. D.* (caractéristique de l'état surrefroidi; tg $\delta \sim 0{,}1500$ à $0{,}3000$) *apparaît pour les solutions à* 60 % *dans* $CHCl_3$ *ou* CCl_4 (*fig.* 1 A′ et 1 B′).

Deux cas peuvent d'ailleurs se présenter, au réchauffement, *suivant la nature du solvant et la concentration : a.* On ne décèle pas de changement de phase (*fig.* 1 B′); *b.* Il y a transformation état surrefroidi-état cristallin, puis changement de phase état cristallin-état liquide (*fig.* 1 A′); c'est un phénomène analogue à celui étudié précédemment [1].



Influence de la concentration et du solvant. — Nous avons précisé les résultats qualitatifs précédents en déterminant (*fig.* 2) l'influence (sur l'intensité du maximum de tg δ) de la concentration dans CCl_4 d'une part, dans $CHCl_3$ d'autre part :

a. La courbe $\text{tg}\,\delta_{\max} = f(c)$ relative aux mélanges $CH_3COOC_2H_5 + CCl_4$ (*fig.* 2 B) présente une *discontinuité vers* 83,5 % d'ester [cette concentration correspond à l'existence d'un eutectique [2]]. Les courbes $\varepsilon'(T)$ (qui seront publiées ultérieurement) montrent, comme pour le corps pur, les discontinuités caractéristiques du passage état cristallin-état liquide pour les

concentrations supérieures à 83,5 %. Par contre, quand il y a moins de 83,5 % d'ester, *la présence de* CCl_4 *favorisant le maintien de l'état surrefroidi*, on obtient des courbes ε' (T), analogues à celles de la figure 1B'.

b. Les phénomènes observés pour les mélanges $CH_3COOC_2H_5+CHCl_3$ (*fig.* 2 B') sont plus complexes; nous reviendrons sur ce problème.

2. Malonate d'éthyle. — Comme nous l'avions montré ([1]), le malonate d'éthyle pur présente, à l'état surrefroidi, une A. D. D. intense; la figure 2 A montre qu'elle se manifeste également pour les solutions :

Avec CCl_4 l'intensité du maximum d'absorption décroît, quand la dilution augmente (bien que le phénomène ne soit pas linéaire : *fig.* 2 A); on observe l'état surrefroidi à basse température.

Avec $CHCl_3$, par contre, on trouve l'anomalie suivante (*fig.* 2 A') : L'intensité du maximum de tg δ *croît, quand la dilution augmente, et passe par un maximum pour une concentration de* 60 % environ en malonate d'éthyle.

Des expériences sont en cours, d'une part pour d'autres composés renfermant C=O, d'autre part pour divers types de solvants. Nous nous proposons de préciser les relations entre eutectiques, changements de phase (état liquide ou état surrefroidi; état cristallin), absorption dipolaire et, éventuellement, formation de ponts d'hydrogène intermoléculaires.

(*) Séance du 30 avril 1962.

([1]) Mme M. Jaffrain et C. Marin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2958.

([2]) Wyatt, *Trans. Faraday Soc.*, 25, 1929, p. 43.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude d'associations moléculaires par spectrographie ultraviolette.* Note (*) de M. **Louis Bellon**, présentée par M. Paul Pascal.

Détermination par spectrographie ultraviolette des constantes (K_x) et des enthalpies (ΔH) d'association des *p*-chlorophénol, phénol et *p*-crésol avec la pipéridine, la triéthylamine et le tétrahydropyrane.

Méthode. — Les méthodes de déterminations expérimentales de K_x et de ΔH ont déjà été décrites [(1), (2)].

Réactions étudiées. — Elles sont toutes du type $AH + B \rightleftharpoons AH\ldots B$. Il s'agit par conséquent de réactions d'association par liaison hydrogène entre donneur et accepteur de proton. Ces réactions sont étudiées dans un solvant inerte : l'heptane. Nous avons choisi comme donneurs de protons : le *p*-chlorophénol, le phénol, le *p*-crésol, et comme accepteurs : la triéthylamine (TEA), la pipéridine (PIP) et le tétrahydropyrane (THP).

Appareils. — Les spectres sont obtenus avec un spectrophotomètre Beckman DK 2 à répétition de balayage. La température est fixée grâce à un ultrathermostat « Colora ». Les mesures de petits volumes (quelques millimètres cubes) sont effectuées à l'aide d'une ultramicroburette « greiner ».

Produits. — *a. Heptane.* — L'heptane pur du commerce est traité à l'oléum, lavé, séché sur sodium et distillé dans une colonne à 12 plateaux.

b. Pipéridine, triéthylamine, tétrahydropyrane. — Les produits les plus purs du commerce sont distillés dans des colonnes adiabatiques à remplissage ou à bande tournante. Les deux derniers (THP et TEA) ont été préalablement séchés sur sodium.

c. Les phénols les plus purs du commerce sont recristallisés lentement dans l'heptane en présence de chlorure de calcium anhydre.

Dans tous les cas, la pureté des produits utilisés est contrôlée spectrographiquement.

Résultats. — Le tableau I rassemble les valeurs de log K_x (constante d'association exprimée en fonction des fractions molaires) rapportées à la température de 20°C. Le tableau II donne les valeurs de $-\Delta H$ exprimées en kilocalories, moles^{-1} (1). Le tableau III groupe des valeurs de $-\Delta H - RT \operatorname{Log}_e K_x$. On sait (1) que cette grandeur se rattache à l'entropie d'association.

Tableau I. — $\log_{10} K_x$ (20° C).

	PTP.	TEA.	THP.
p-chlorophénol	3,61	2,95	2,64
Phénol	3,22	2,69	2,30
p-crésol	3,09	2,61	2,17

TABLEAU II. — ΔH (kg.cal.mole^{-1}).

	PIP.	TEA.	THP (*).
p-chlorophénol	9,0	9,55	6,4
Phénol	8,0	9,0	6,1
p-crésol	8,2	8,9	5,4

TABLEAU III. — $\Delta H - RT \log_e K_x$.

	PIP.	TEA.	THP.
p-chlorophénol	4,15	5,53	2,84
Phénol	4,13	5,38	2,99
p-crésol	4,04	5,38	2,48

(*) En appliquant les mêmes méthodes Mlle Chabrand ([3]) a obtenu pour les enthalpies d'association entre le tétrahydropyrane d'une part et le *p*-chlorophénol, le phénol et le *p*-crésol d'autre part, les valeurs suivantes : 6,10; 5,80 et 5,60.

DISCUSSION. — *a. Influence du solvant inerte.* — En comparant les valeurs précédentes à celles obtenues pour ces mêmes réactions dans le cyclohexane ([1]) on constate que :

1° Ces valeurs sont égales aux erreurs d'expérience près, pour les associations avec le tétrahydropyrane.

2° Pour les associations avec la triéthylamine, K_x et ΔH ont des valeurs plus élevées dans le cyclohexane.

b. Pour un accepteur de proton donné : K_x et $-\Delta H$ sont d'autant plus grands que le donneur est plus acide; $\log K_x$ et $-\Delta H$ sont même des fonctions sensiblement linéaires du pK de l'acide. Il ne s'agit cependant que de relations approximatives : les K_x d'association de la triéthylamine avec le *p*-fluoro, *p*-chloro, *p*-bromo, *p*-iodophénol, le phénol et le *p*-crésol se classent dans l'ordre suivant :

p-iodophénol > *p*-bromophénol et *p*-chlorophénol > *p*-fluorophénol > phénol > *p*-crésol, ce qui n'est pas tout à fait l'ordre des pK, le pK du *p*-fluorophénol étant peu différent de celui du phénol ([4]).

— L'expression $-\Delta H - RT \log K_x$ est aux erreurs d'expérience près indépendante de la nature du donneur. Il en est donc de même pour l'entropie d'association.

c. Pour un donneur déterminé, l'ordre de classement des accepteurs diffère suivant qu'on considère K_x ou $-\Delta H$. Par rapport à $-\Delta H$ il est : TEA > PIP > THP. Il semble que $-\Delta H$ dépende surtout de la charge électronique sur l'atome accepteur, tandis que $\log K_x$ (comme le pK) soit de plus sensible à l'empêchement stérique.

Un exposé plus détaillé de ces questions fera l'objet d'une publication dans le *Bulletin de la Société des Sciences physiques et naturelles du Maroc.*

(*) Séance du 30 avril 1962.

([1]) L. BELLON, *Thèse*, Bordeaux, 1960.
([2]) L. BELLON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2064.
([3]) Mlle CHABRAND, *Diplôme d'Étude supérieures*, Rabat, 1961.
([4]) BRAUDE, *Détermination of organic structures by physical methods.*

COUCHES MINCES. — *Au sujet de la résistance électrique de lames minces d'argent et du pouvoir thermoélectrique d'un couple Ag massif/Ag mince.* Note (*) de Mme **France Savornin**, MM. **Jean Savornin** et **Albert Donnadieu**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que la variation de la résistance électrique de lames minces d'argent en fonction de la température est la même pour les lames obtenues par vaporisation thermique sur support en verre ou sur support en silice.

Nous avons obtenu aussi les mêmes résultats avec des lames vaporisées sur support de mica, le support étant à la température ambiante (20 à 25°C) lors de l'évaporation. Ceci est en accord avec les indications de Rudiger ([2]), le mica ne donnant lieu à des phénomènes d'épitaxie pour l'argent que s'il est porté à plus de 150°C pendant le dépôt du métal.

Nous avons étudié aussi pour chaque lame mince la f. é. m. thermoélectrique d'un couple Ag massif/Ag mince, l'argent massif étant constitué par un fil étiré à partir du métal qui a servi à former la lame. Comme l'avait signalé Benel ([3]), le courant va du métal mince au métal massif à travers la soudure froide, ce qui correspond à une f. é. m. thermoélectrique E *négative* pour le couple Ag massif/Ag mince.

Suivant que le support est en verre (ou en silice) ou en mica, nous obtenons des valeurs différentes pour la f. é. m. E correspondant à des lames de même épaisseur. Rappelons que nos mesures de E, comme celle de la résistance électrique des lames, se font dans le vide où les lames sont préparées, qui est de l'ordre de 10^{-5} mm Hg.

Dans le cas du verre ou de la silice, les résultats sont portés sur la figure 1. Les nombres placés sur les courbes donnent l'épaisseur D en millimicrons de la lame considérée. La détermination sur ces courbes du pouvoir thermoélectrique $\varphi = dE/dT$ pour la température 150°C conduit à la courbe en trait plein de la figure 2, sur laquelle on remarque que φ, toujours négatif, passe par un minimum (déjà signalé par Benel) ([4]) aux environs de 30 à 40 mμ.

Pour des lames évaporées sur mica, les courbes ont la même forme, mais les valeurs absolues de E sont plus grandes (sensiblement le double) que pour des lames de même épaisseur évaporées sur support en verre. La courbe en tirets de la figure 2 montre les points qui correspondent au pouvoir thermoélectrique de lames d'épaisseur comprise entre 20 et 62 mμ préparées sur mica. Ici encore, on obtient un minimum aux environs de l'épaisseur 30 mμ; de plus, la valeur absolue du pouvoir thermoélectrique φ est plus grande que dans le cas du verre.

Il faut signaler que dans nos expériences l'axe [100] du mica était sensiblement à 45° de la direction joignant sur la lame mince les soudures froide et chaude du couple. Nous nous proposons de rechercher si la direc-

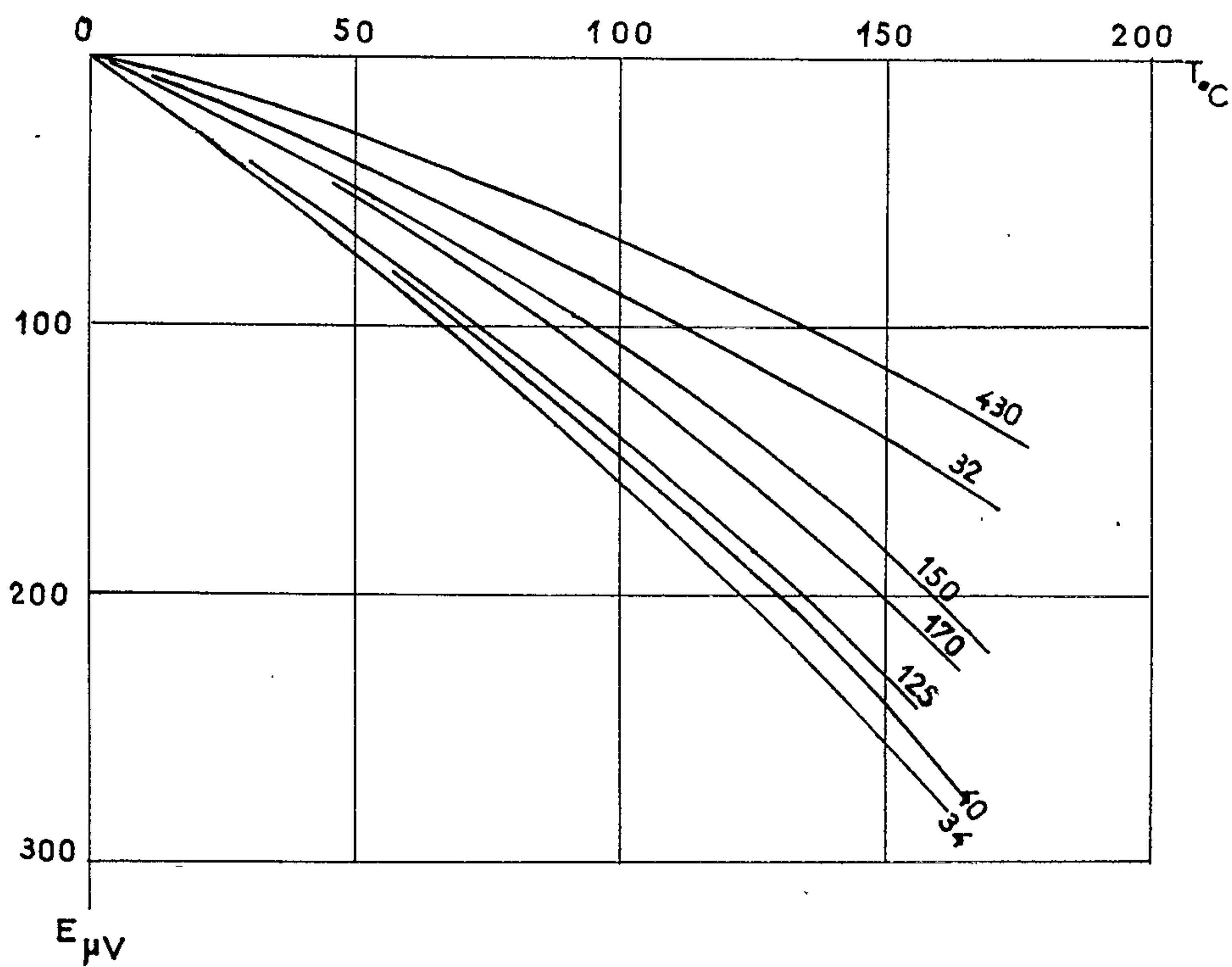


Fig. 1.

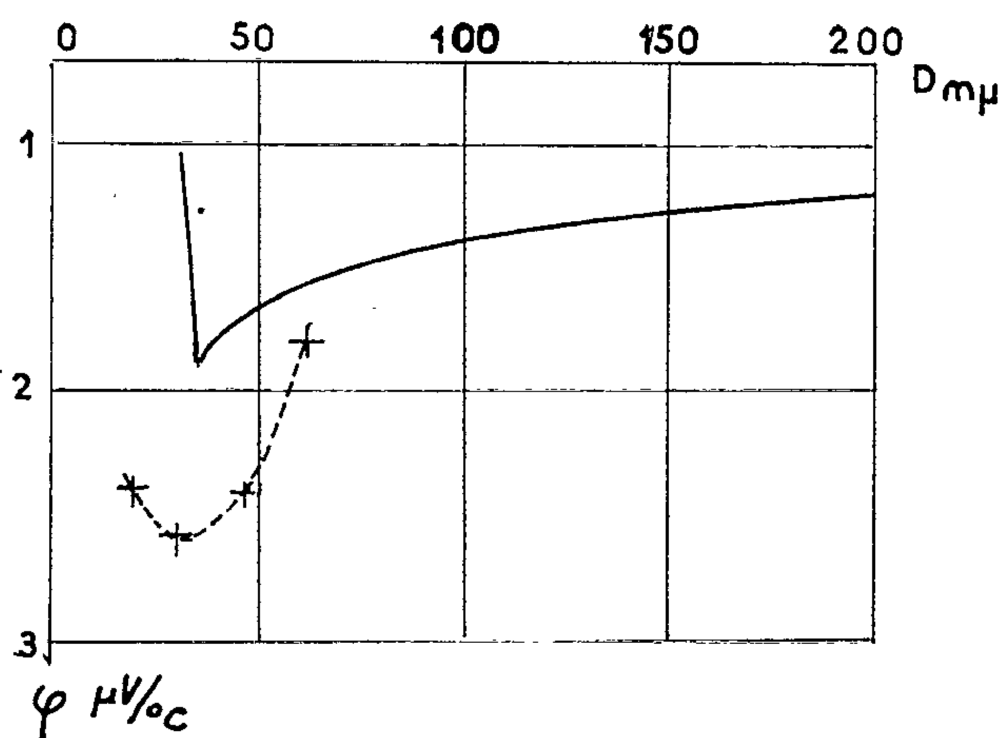


Fig. 2.

tion de cet axe intervient dans les valeurs de la f. é. m. thermoélectrique obtenue.

On a vu que le pouvoir thermoélectrique dE/dT obtenu pour le couple Ag massif/Ag mince était *négatif*. Ce signe pouvait être prévu à partir du

résultat énoncé par l'un de nous [5] : φ_∞ étant le pouvoir thermoélectrique d'un couple constitué par deux métaux massifs différents A et B et φ celui d'un couple constitué par le métal massif A et une lame mince de B, on a

$$\varphi_\infty - \varphi = \Delta\Phi = \frac{1}{e}\,\frac{\pi}{3}\,\frac{k^2 T}{\zeta}\left(\frac{d \ln \lambda}{d \ln E}\right)_{E=\zeta}\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right),$$

$\Delta\Phi$ représentant la perturbation du pouvoir thermoélectrique absolu de B introduite par la faible épaisseur de la lame.

D'autre part,

$$\varphi_\infty = \int_0^T \frac{\mu_A}{T}\,dT - \int_0^T \frac{\mu_B}{T}\,dT,$$

où μ_A et μ_B sont les coefficients de Thomson des métaux A et B.

Dans le cas d'un couple constitué par un métal massif et une lame mince du *même* métal, φ est le pouvoir thermoélectrique dE/dT dont nous cherchons le signe. Mais φ_∞ est nul puisque $\mu_A \equiv \mu_B$, donc $\varphi = -\Delta\Phi$, et puisque $\Delta\Phi$ est positif, φ est négatif.

Ainsi, le pouvoir thermoélectrique φ (massif/lame mince) d'un couple monométallique constitué par un métal massif et une lame mince du même métal est toujours négatif.

(*) Séance du 30 avril 1962.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2195.
(2) O. Rudiger, *Ann. Physik*, 30, 1937, p. 505.
(3) H. Benel, *Rev. Fac. Sc. Univ. Ist.*, 18 A, 1953, p. 65.
(4) H. Benel, *ibid.*, 21 C, 1956, p. 26.
(5) F. Savornin, *Ann. Phys.*, 1960, p. 1355.

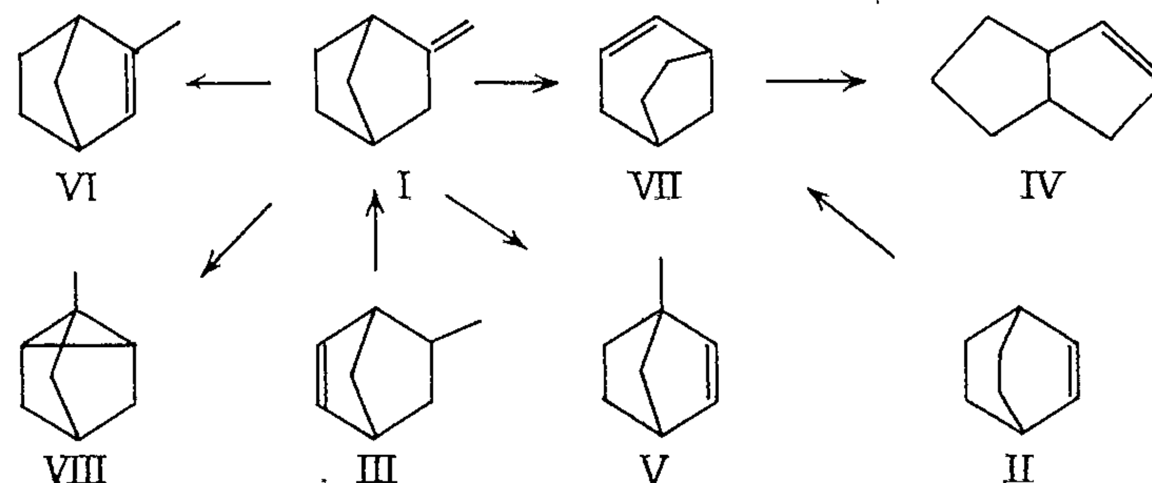
CATALYSE ORGANIQUE. — *Isomérisation du méthylène-2 bicyclo-(2.2.1) heptane en phase liquide sur catalyseur silicophosphorique.* Note (*) de MM. **Michel Blanchard** et **Jean-Eugène Germain**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une étude consacrée à déterminer les stabilités relatives de quelques oléfines bicycliques en C_8H_{12} (1), nous avions trouvé que, traités à 250° en phase vapeur sur le catalyseur silicophosphorique, le norcamphène (I), le bicyclo-(2.2.2) octène-2 (II), et le méthyl-2 bicyclo-(2.2.1) heptène-5 (III), s'isomérisaient en des mélanges qualitativement identiques dont le constituant principal était le bicyclo-(3.3.0) octène-2 (IV), désigné par X dans (1).

Nous avions signalé l'existence dans ces mélanges d'une fraction légère Y peu abondante, et non identifiée.

Nous nous sommes maintenant attachés à obtenir cette fraction en quantité plus importante, en partant du méthylène-2 bicyclo-(2.2.1) heptane (I), ou norcamphène.

La synthèse diénique de ce carbure à partir du cyclopentadiène et de l'acroléine se fait en deux étapes avec de bons rendements.



Après quelques essais préliminaires en phase vapeur, la technique suivante, en phase liquide, a été adoptée :

L'hydrocarbure (I) et le catalyseur sont placés dans un ballon muni d'une colonne à distiller et d'un condenseur; le reflux est réglé par un robinet de façon à ne laisser passer en tête que les corps de point d'ébullition inférieur à celui du norcamphène (É 123°).

L'opération dure 1 h 30 mn et la température du ballon monte lentement de 140 à 200°.

Le distillat représente 30 % en masse de l'hydrocarbure de départ; il renferme 2/3 de norcamphène et 1/3 d'isomères.

Dans ces conditions, il ne se fait pas de bicyclo-(3.3.0) octène-2 (IV), ni de bicyclo-(2.2.2) octène-2 (II), qu'on obtenait en phase vapeur dans (1) :

la fraction X n'apparaît donc pas, et il ne reste que la fraction Y que nous voulons étudier.

Une chromatographie en phase vapeur sur colonne de phtalate de nonyle indique, à côté du norcamphène, la présence de trois isomères.

La séparation de ce mélange a été faite par une série de distillations analytiques suivies par chromatographie.

On a identifié d'abord le méthyl-1 bicyclo-(2.2.1) heptène-2 (V), dont un échantillon a été préparé par pyrolyse du xanthogénate du méthyl-1 bicyclo-(2.2.1) heptanol-2.

Cette oléfine, dont les constantes sont : É 106°,5; n_D^{20} 1,4510 est un constituant mineur du catalysat (2-3 %).

La deuxième oléfine isolée par distillations successives a les constantes suivantes : É 120-121°; n_D^{20} 1,4630.

L'hydrogénation à froid sur platine d'Adams conduit au méthyl-2 bicyclo-(2.2.1) heptane. A cet hydrocarbure saturé ne peuvent correspondre que trois oléfines, dont nous avons préparé deux par synthèse, à savoir les carbures (I) et (III).

Comme cette oléfine n'est identifiable, par spectroscopie infrarouge, à aucune de ces deux, elle ne peut être que la troisième, c'est-à-dire le méthyl-2 bicyclo-(2.2.1) heptène-2 (VI). Le catalysat contient environ 16 % de (VI).

Le troisième constituant du mélange Y, après une série de distillations, a été isolé dans un état de pureté correct (96 %) par chromatographie, et ses constantes sont les suivantes : É 114-114°,5; n_D^{20} 1,4555.

Les constantes physiques et le comportement chromatographique de ce corps tendraient à le classer parmi les hydrocarbures saturés de la série. En fait, il passe en même temps que le méthyl-1 bicyclo-(2.2.1) heptane sur la colonne de phtalate de nonyle.

Il ne s'hydrogène pas à froid sur platine d'Adams, dans des conditions où toutes les cyclooléfines de cette série sont rapidement saturées.

Nous avons alors pensé à la possibilité d'un tricyclane (VIII) ou méthyl-1 tricyclo-$(2.2.1.0^{2,6})$ heptane, étroitement apparenté à (V).

L'hydrogénolyse en phase vapeur à 160° sur platine-alumine confirme bien cette hypothèse, car elle donne comme produit principal le méthyl-1 bicyclo-(2.2.1) heptane (IX) identifié par comparaison avec un échantillon de synthèse.

Ce tricyclane (VIII) rend compte de 12 % environ du catalysat.

L'identification des produits de la fraction légère Y complète le schéma d'isomérisation des cyclooléfines en C_8H_{12} que nous avions proposé [(1), (2)].

Il est intéressant de le comparer au schéma d'isomérisation des hydrocarbures saturés correspondants, obtenu sur catalyseur bifonctionnel platine-silice-alumine (3).

L'ensemble de ces réactions d'isomérisation peut être interprété dans la théorie des ions carbonium, intermédiaires généralement admis de la catalyse acide.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) J. E. GERMAIN et M. BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 473.
(2) J. E. GERMAIN et M. BLANCHARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3301.
(3) R. MAUREL et J. E. GERMAIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2551.

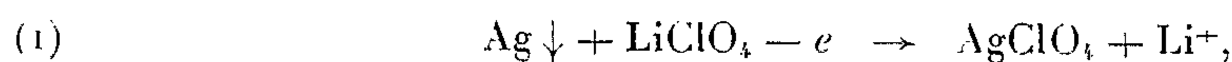
(Laboratoire de Chimie générale et organique, Faculté des Sciences, Lille.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude voltamétrique du système* $Ag\downarrow/Ag\ (I)$ *dans le tétrahydrofuranne anhydre.* Note de Mme **Janine Badoz-Lambling** et M. **Masaroni Sato**, présentée par M. Georges Champetier.

Le comportement voltamétrique du système $Ag\downarrow/Ag\ (I)$ dans différents milieux permet de calculer la constante d'équilibre K relative à la réaction $AgClO_4 + Li\,X \rightleftharpoons Ag\,X\downarrow + LiClO_4$: $pK_{AgCl} \# 16,5$ et $pK_{AgBr} \# 19$.

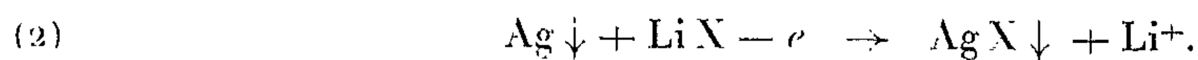
Dans une étude précédente [(1), (2)] nous avons montré que, malgré une constante diélectrique faible ($\varepsilon = 7,4$) le tétrahydrofuranne peut être rendu conducteur par addition de perchlorate de lithium. A condition d'utiliser une concentration suffisante de perchlorate ($LiClO_4 \geqq 0,3$ M), il devient possible d'effectuer, dans ce solvant, différentes études voltamétriques. Le travail présenté ici concerne les systèmes oxydoréducteurs de l'argent [$Ag\downarrow/Ag\ (I)$].

L'oxydation électrochimique de l'argent dans une solution de perchlorate de lithium conduit à la formation de perchlorate d'argent selon



$$(1)\qquad Ag\downarrow + LiClO_4 - e \rightarrow AgClO_4 + Li^+,$$

tandis qu'en présence d'halogénure de lithium, on observe la formation d'halogénure d'argent insoluble selon



$$(2)\qquad Ag\downarrow + Li\,X - e \rightarrow Ag\,X\downarrow + Li^+.$$

La dissociation de ces sels est en effet négligeable dans un solvant de constante diélectrique aussi faible ($\varepsilon = 7,4$). Strohmeier et ses collaborateurs obtiennent, en particulier, pour le chlorure de lithium, une constante de dissociation très faible (pK 10).

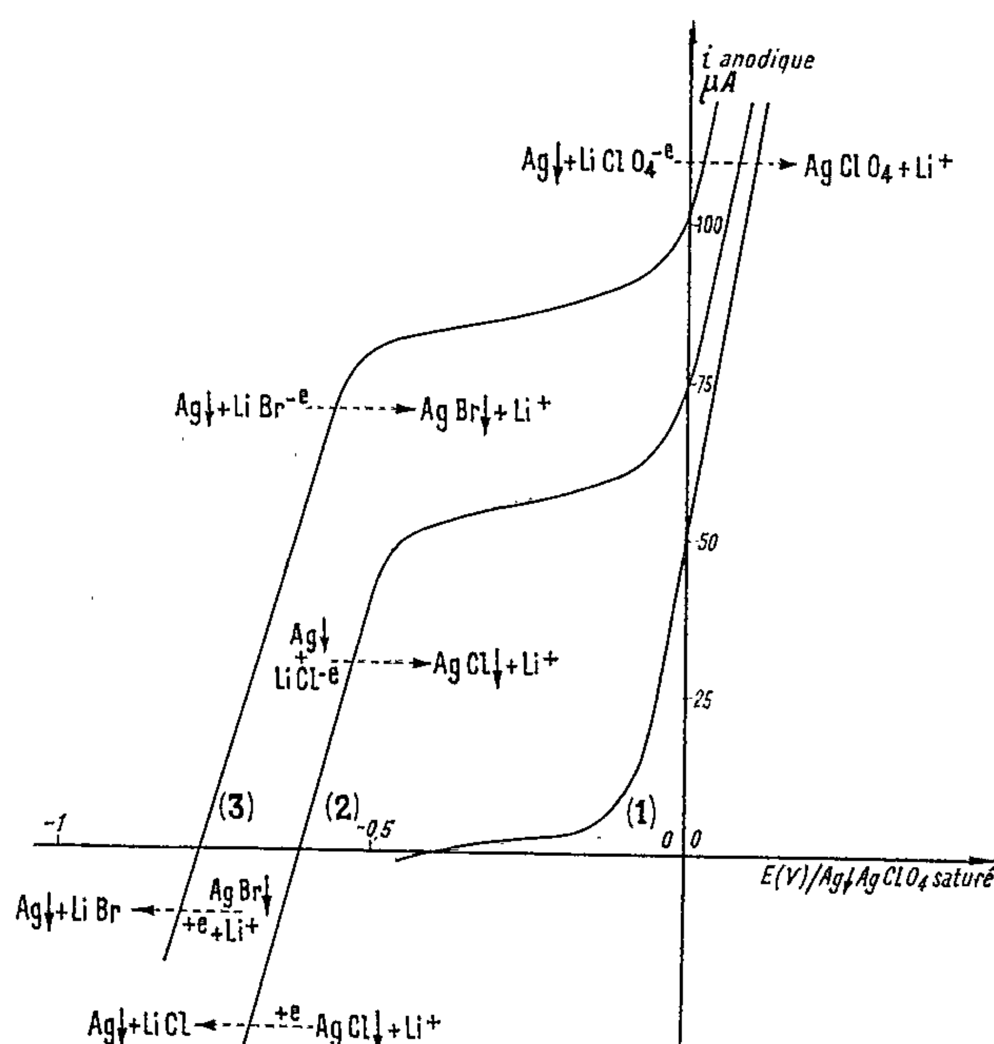
Les réactions électrochimiques précédentes peuvent être caractérisées par leur comportement voltamétrique (tracé des courbes intensité-potentiel). Les courbes expérimentales relatives à l'oxydation d'une électrode d'argent dans différents milieux sont représentées sur la figure. Ces courbes traduisent les faits expérimentaux suivants :

— L'oxydation de l'argent, en présence d'une solution concentrée de perchlorate de lithium [réaction (1)], n'est limitée par aucune réaction chimique (absence de palier); la dissociation du perchlorate de lithium doit donc être rapide et assurer une concentration constante d'ions ClO_4^- et Li^+ au voisinage de l'électrode.

— L'oxydation de l'argent est facilitée par la présence d'halogénures de lithium qui entraînent la précipitation de l'halogénure d'argent correspondant. Cette réaction est limitée par la vitesse de diffusion des molécules d'halogénures LiX vers l'électrode; on observe donc un palier limite de diffusion dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'halogénure. Ceci a été vérifié dans le cas du chlorure de lithium lorsque sa concentration varie de 10^{-4} à 8.10^{-4} M.

— L'oxydation de l'argent en présence de bromure (courbe 3) est plus aisée qu'en présence de chlorure (courbe 2).

— La réduction des halogénures d'argent déposés sur l'électrode correspond à la réaction $AgX \downarrow + e + Li^+ \rightarrow Ag \downarrow + Li\,X$. On n'observe aucun palier, ce qui est en accord avec l'hypothèse précédente concernant une dissociation rapide du perchlorate de lithium : en présence d'une solution

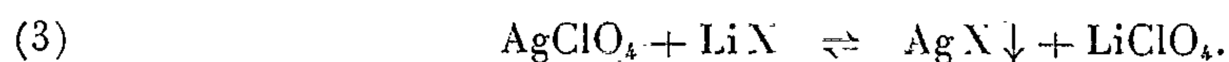


Oxydation électrochimique de l'argent dans le tétrahydrofuranne : courbe 1 : $LiClO_4$, 0,3 M; courbe 2 : $LiClO_4$, 0,3 M + LiCl, $2,2.10^{-4}$ M; courbe 3 : $LiClO_4$, 0,3 M + LiBr, $3,8.10^{-4}$ M.

concentrée de ce sel (0,3 M) la disparition des ions Li^+ consommés au cours de la réduction est compensée instantanément par la dissociation du perchlorate; la solution est tamponnée en ions Li^+ et ClO_4^- dans la mesure où la concentration des sels d'argent est faible vis-à-vis de celle du perchlorate de lithium.

— Le système $Ag \downarrow / Ag\,(I)$ est un système rapide, que l'argent (I) existe sous forme de perchlorate soluble (la saturation correspond à une concentration 10^{-3} M environ) ou d'halogénure insoluble. Il a été vérifié que le potentiel à courant nul suit la loi de Nernst dans le cas des systèmes $Ag \downarrow / AgClO_4$ et $Ag \downarrow / AgCl \downarrow$. La courbe $E = f(\log AgClO_4)$ est une droite de pente 0,06, la courbe $E = f(\log LiCl)$ est une droite de pente — 0,061.

Détermination de la constante $K = [(AgClO_4)\,(LiX)]/(LiClO_4)$. — En milieu peu dissociant la réaction de précipitation de l'halogénure d'argent est



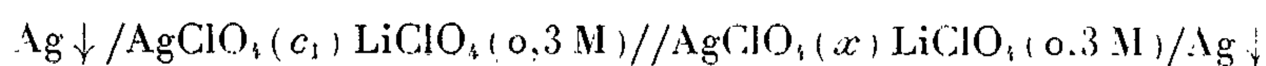
(3) $$AgClO_4 + LiX \rightleftharpoons AgX \downarrow + LiClO_4.$$

La constante d'équilibre K correspondante est calculée à partir des trois concentrations : $(AgClO_4)$, (LiX) et $(LiClO_4)$ en équilibre avec le précipité $AgX\downarrow$.

Un fil d'argent plongeant dans une solution de concentration connue de perchlorate de lithium dans le tétrahydrofuranne constitue une électrode indicatrice de la concentration du perchlorate d'argent. D'après la réaction (1) on peut écrire

$$E = \text{Cte} + 0{,}06 \log \frac{(AgClO_4)(Li^+)}{(LiClO_4)},$$

le rapport $(Li^+)/(LiClO_4)$ étant constant, le potentiel E est une fonction linéaire du terme $\log(AgClO_4)$ et la détermination de la différence de potentiel existant aux bornes de la cellule suivante



$$Ag\downarrow/AgClO_4\,(c_1)\;LiClO_4\,(0{,}3\,M)//AgClO_4\,(x)\;LiClO_4\,(0{,}3\,M)/Ag\downarrow$$

permet d'atteindre la concentration x du perchlorate d'argent dans une solution qui serait le siège de l'équilibre (3). La composition initiale de la solution (perchlorate de lithium et halogénure de lithium) permet de connaître les termes $(LiClO_4)$ et (LiX) intervenant dans la constante K.

Nous avons obtenu $pK_{Cl} \# 16{,}5$ et $pK_{Br} \# 19$.

Les deux halogénures d'argent sont donc très peu solubles dans le tétrahydrofuranne : en effet, la concentration du perchlorate d'argent dans ce solvant obtenu par la réaction $AgX\downarrow + LiClO_4 \rightarrow AgClO_4 + LiX$ est égale à $\sqrt{K_X\,(LiClO_4)}$, c'est-à-dire une concentration beaucoup plus faible que celle qu'on obtiendrait dans l'eau sous forme d'ions Ag^+. On a, en effet, dans ce cas, $(Ag^+) \# \sqrt{s}$, où s représente le produit de solubilité ($ps_{Cl} \# 9$ et $ps_{Br} \# 12$).

Les résultats de cette étude permettent de prévoir deux applications :

1° La réaction de formation des halogénures d'argent dans le tétrahydrofuranne étant plus quantitative que dans l'eau, il sera possible de doser par volumétrie ou coulométrie, dans ce solvant, de plus faibles quantités d'argent ou d'halogénure. On obtient, par exemple, un saut potentiométrique supérieur à 0,4 V dans le cas d'une solution de chlorure 10^{-4} M.

2° La courbe intensité-potentiel relative à l'oxydation de l'argent en présence de chlorure et à la réduction du chlorure d'argent (courbe 2, *fig.* 1) est stable en fonction du temps et traverse l'axe des abscisses sans présenter de point d'inflexion; le potentiel à courant nul est donc bien défini et peut être utilisé comme potentiel de référence.

(1) J. BADOZ-LAMBLING et M. SATO, *Congrès de Chimie analytique*, Budapest, avril 1961.
(2) M. SATO, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, juin 1961.
(3) W. STROHMEIER, A. E. S. MAHGOUB et F. GERNERT, *Z. Elektrochem.*, 65, 1961, p. 85.

(*Laboratoire de Chimie analytique,
École Supérieure de Physique et Chimie industrielles,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Résistivité à l'état massif d'échantillons d'aluminium de différentes puretés et libre parcours des électrons aux températures de l'hélium et de l'hydrogène liquides.* Note (*) de MM. **Frédéric Montariol** et **Robert Reich**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré qu'aux températures de l'hélium et de l'hydrogène liquides les dimensions des échantillons ont une grande influence sur la résistivité. La résistivité à l'état massif et le libre parcours des électrons à 4,2 et 20,4°K pour des aluminiums de diverses puretés ont été calculés à l'aide des formules établies par Mac Donald et par Nordheim.

Ayant constaté pour l'aluminium une augmentation de la résistivité à la température d'ébullition de l'hélium liquide (4,2°K) et à celle de l'hydrogène liquide (20,4°K) lorsque les diamètres des échantillons diminuaient, nous avons été amenés à étudier, de façon systématique, l'influence de cette dimension sur la valeur de la résistivité observée, comme nous l'avons fait précédemment dans le cas de l'étain [1]. Nous avons soumis une série de fils cylindriques d'aluminium de quatre puretés différentes (un échantillon d'aluminium raffiné et trois d'aluminium de zone fondue, dénommés ZF 1, ZF 2 et ZF 3 par ordre de pureté décroissante), recuits à 600°C pendant 24 h, à des amincissements successifs par attaque chimique à l'aide d'un bain de brillantage [2]. Cette méthode permet de conserver au métal sa structure initiale lorsqu'on passe d'un diamètre à un autre. Nous avons également réduit les sections par tréfilage, opération suivie d'un recuit de recristallisation. Cette méthode apporte un changement dans la taille et l'orientation des cristaux, mais il s'est révélé que, pour un même métal, la résistivité d'un échantillon obtenu par tréfilage avait une valeur identique à celle de l'échantillon de même diamètre préparé par amincissement chimique, ce qui s'explique par l'isotropie de la résistivité électrique de l'aluminium. Les résultats des mesures de résistivité à 4,2 et 20,4°K sont reportés sur la figure en fonction de l'inverse du diamètre.

L'accroissement de la résistivité observé lorsque le diamètre diminue, phénomène qui est attribué à la limitation du libre parcours moyen des électrons par les chocs de ceux-ci sur les parois, permet de déterminer ce libre parcours l ainsi que la résistivité du métal à l'état massif ρ_∞. Pour ce calcul nous avons utilisé l'équation approchée de Mac Donald [3] qui lie ces grandeurs à la résistance ρ d'un échantillon de diamètre d dans le cas où la diffusion des électrons est totalement inélastique :

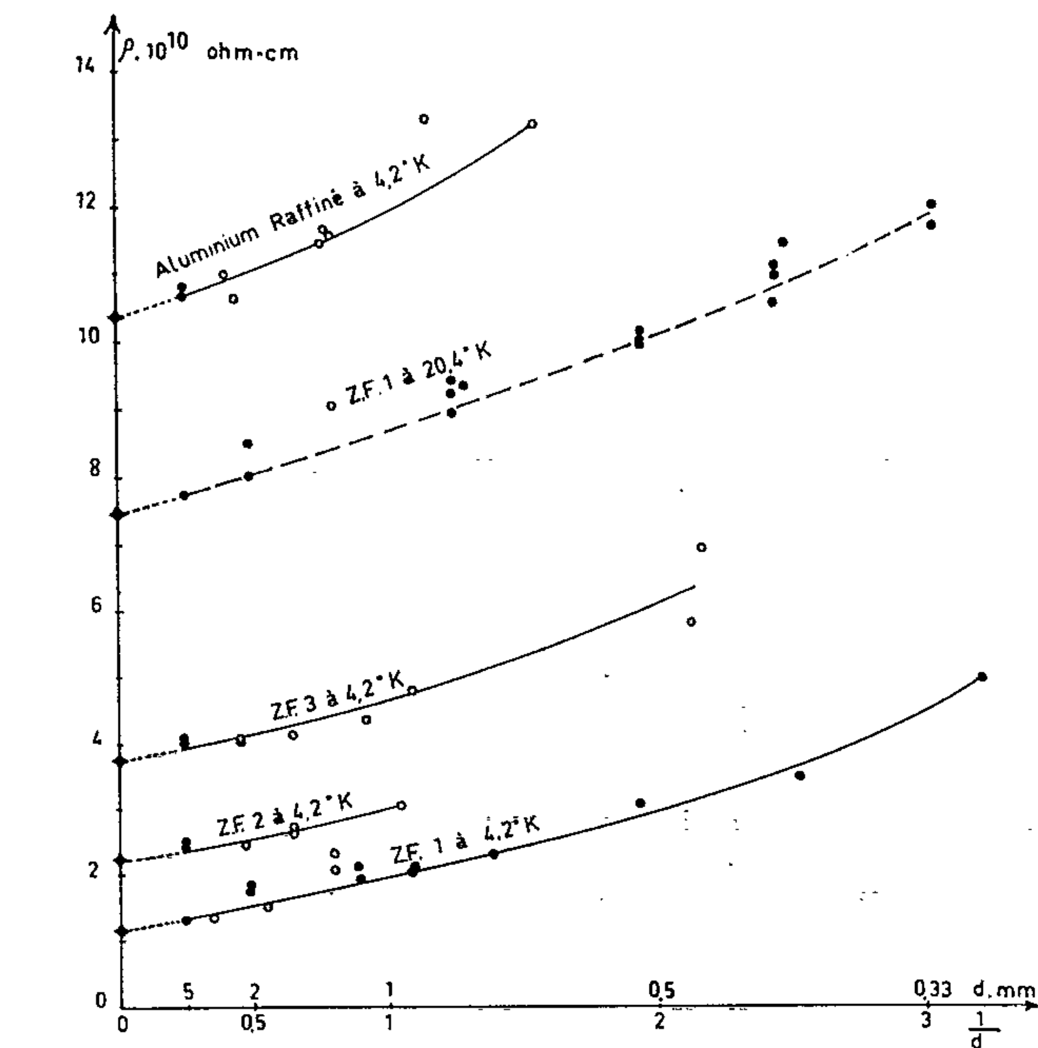
$$\frac{\rho_\infty}{\rho} = 1 - \frac{3l}{2\sqrt{\pi}\,d} + \frac{16 l^2}{5\pi^2 d^2}.$$

Le produit $\rho_\infty l$ nous a permis d'obtenir la valeur du nombre n d'électrons libres par atome grâce à la formule $n = 1{,}43 \cdot 10^6\, \rho_A\, (\rho_\infty l)^{-3/2}$, où ρ_A est

le volume atomique de l'aluminium. Les résultats sont reportés sur le tableau I

TABLEAU I. — *Calcul à l'aide de la formule de Mac Donald et Sarginson.*

Pureté du métal.	$\rho_\infty . 10^{10}$ (Ω.cm).	l, libre parcours des électrons (mm).	$\rho_\infty . l . 10^{11}$ (Ω.cm²).	n, nombre d'électrons libres par atome.
ZF 1 (4,2°K)	1,17	0,61	0,71	1,25
ZF 2 (4,2°K)	2,23	0,35	0,79	1,08
ZF 3 (4,2°K)	3,76	0,24	0,89	0,89
ZF 1 (20,4°K)	7,48	0,17	1,30	0,51
Raffiné (4,2°K)	10,39	0,17	1,72	0,33
Moyenne	–	–	1,08	0,67



Résistivité d'aluminiums de différentes puretés en fonction de l'inverse du diamètre des échantillons.

○ Valeurs expérimentales des échantillons amincis.
● » » » tréfilés.
■ » calculées des résistivités ρ_∞ à l'état massif.

TABLEAU II. — *Calcul à l'aide de la formule de Nordheim.*

Pureté du métal.	$\rho_\infty . 10^{10}$ (Ω.cm).	l, libre parcours des électrons (mm).	$\rho_\infty . l . 10^{11}$ (Ω.cm²).	n, nombre d'électrons libres par atome.
ZF 1 (4,2°K)	1,06	1,1	1,18	0,59
ZF 2 (4,2°K)	2,20	0,42	0,94	0,82
ZF 3 (4,2°K)	3,71	0,29	1,06	0,69
ZF 1 (20,4°K)	7,50	0,22	1,65	0,35
Raffiné (4,2°K)	10,4	0,17	1,77	0,32
Moyenne	–	–	1,32	0,49

Le fait que les courbes $\rho = f(1/d)$ présentent des portions sensiblement rectilignes dans la zone des grands diamètres nous a amenés à penser qu'on pouvait utiliser la formule de Nordheim ([4]), qui lie de façon linéaire le rapport ρ/ρ_∞ et l'inverse du diamètre, pour calculer ρ_∞, l et n (tableau II),

$$\frac{\rho}{\rho_\infty} = 1 + \frac{8l}{3\pi d}.$$

Remarquons que, dans le cas de l'échantillon le plus pur, la valeur de la résistivité mesurée à 4,2°K sur un fil de 0,9 mm de diamètre diffère par excès de la résistivité à l'état massif de 80 % et que l'écart est encore de 14 % pour un fil dont le diamètre est de 4 mm alors que pour un aluminium moins pur (aluminium raffiné) ces écarts sont respectivement de 17 et 3 %. A la température de 20,4°K les différences par excès pour ces deux diamètres sont de 21 et 3,5 % dans le cas du métal ZF 1.

La résistivité $\rho_\infty = 1{,}17.10^{-10}\,\Omega.\text{cm}$ de cet échantillon d'aluminium de zone fondue le plus pur de titre 99,9998 % correspond à un rapport de conductibilité $\rho_{293^\circ\text{K}}/\rho_{4,2^\circ\text{K}} = 22\,600$.

Le produit $\rho_\infty l$ doit être une constante pour un métal donné, les écarts que nous observons entre les différents échantillons résultent donc d'erreurs sur les mesures ou de l'imprécision des formules utilisées : le produit $\rho_\infty l$ semble plus élevé pour les échantillons les plus résistants. Nos valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Chambers ([5]) par mesure de l'anomalie d'effet de peau : $\rho_\infty l = 0{,}49.10^{-11}\,\Omega.\text{cm}^2$ et $n = 2{,}18$. On n'a pas observé de différence notable entre les valeurs des produits $\rho_\infty l$ de deux échantillons de résistivités voisines dont l'une était purement résiduelle (aluminium raffiné) et l'autre en majeure partie idéale (aluminium ZF 1 mesuré à 20,4°K).

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) R. REICH et F. MONTARIOL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1423.
([2]) J. HÉRENGUEL et R. SECOND, *Rev. Mét.*, 48, 1951, p. 262.
([3]) D. K. C. MAC DONALD et K. SARGINSON, *Proc. Roy. Soc.*, A 203, 1950, p. 223.
([4]) L. NORDHEIM, *Act. scient. et indust.*, n° 131, 1934, Hermann, Paris.
([5]) R. G. CHAMBERS, *Proc. Roy. Soc.*, A 215, 1952, p. 481.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLURGIE. — *Contribution à l'étude de la fragilité de la solution solide fer-aluminium*. Note (*) de MM. **Gérard Cabane**, **Pierre Mouturat**, Mme **Pierrette Pépin**, MM. **Jean Petit**, **Gérard Sainfort** et **Marc Salesse**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les alliages de fer et d'aluminium forment, dans le domaine compris entre 25 et 50 atomes %, une solution solide ordonnée FeAl extrêmement fragile. Nous avons montré que cette fragilité est principalement de caractère intergranulaire et qu'en employant des conditions d'élaboration appropriées (métaux purs, grains fins, contraintes thermiques faibles), il est possible d'obtenir des produits transformés à chaud de caractéristiques mécaniques nettement meilleures.

La solubilité étendue de l'aluminium dans le fer-α est connue depuis plus de 30 ans, et pourtant les alliages à forte teneur (25 à 50 % atomique d'aluminium) n'ont pas été développés. Cette situation est due à leur grande fragilité apparente qui a été attribuée aux formations d'ordre suivant les types Fe_3Al et FeAl (1) dans lesquels apparaît une liaison ionique Fe-Al (2).

Pour vérifier cette relation, nous avons élaboré des alliages avec du fer « Armco » et de l'aluminium 99,5, dans le domaine de composition allant de 25 à 50 at. % d'aluminium, sous forme de petits lingotins fondus dans un four à arc en atmosphère d'argon. Après un recuit d'une demi-heure à 600°C destiné à supprimer les tensions de retrait, les boutons d'alliages ont subi une série d'empreintes de dureté de type Rockwell, à des températures croissantes jusqu'à 700°C.

Les résultats n'ont fait apparaître aucune relation marquée avec le degré d'ordre, mais, après refroidissement, l'observation au microscope a révélé que toutes les empreintes pratiquées au-dessus de 600°C étaient entourées de fissures intergranulaires.

Des contraintes sans déformation ont également fait apparaître cette fragilité intergranulaire; en effet, des essais de fusion et coulée sous vide dans un four à induction nous ont montré que la faible conductibilité thermique de ces alliages est probablement à l'origine de gradients de température élevés, et, par suite, de tensions internes importantes qui peuvent fissurer les lingots en cours de refroidissement. L'observation micrographique et microfractographique de ces lingots a révélé l'existence de précipités intergranulaires abondants.

En adaptant en conséquence les conditions de coulée et en utilisant des métaux de plus grande pureté (fer électrolytique et aluminium 99,99 %), des essais systématiques ont montré qu'on peut obtenir des lingots sans fissures, à précipitation intergranulaire peu importante et dont les cristaux sont fins et équiaxes.

Des lingots de fer à 40 % atomique d'aluminium ont été ainsi préparés; ils ont été laminés à 1000°C avec réchauffage de 2 mn entre chaque

passe et des taux de réduction importants à chaque passe. Si, après avoir ainsi brisé la cristallisation de fonderie, on refroidit rapidement l'ébauche,



Fig. 1.



Fig. 2.

la structure obtenue (*fig.* 1) est caractérisée par des joints à profil très sinueux et dépourvus de précipités; lorsque la déformation au cours de la dernière passe est assez forte, on observe même (*fig.* 2) une recristallisation

au voisinage immédiat des joints. Ces structures montrent que la déformation par laminage à haute température s'effectue principalement par glissement le long des joints de grains.

Il apparaît donc que la fragilité intergranulaire, observée à haute température sur les alliages bruts de fonderie, n'est pas une propriété caractéristique des joints de grains de la solution solide Fe-Al, mais plutôt des impuretés qui s'y rassemblent lors de la solidification. Les joints sans précipité, formés par recristallisation lors du laminage à 1000°C, sont au contraire susceptibles d'une grande déformation, plus aisée que celle des grains; autrement dit, dans les conditions de déformation utilisées, la température d'équicohésion était inférieure à 1000°C.

Par contre, des essais de résilience pratiqués sur des barreaux laminés, sans entaille, ont montré que le travail de déformation par choc est pratiquement nul à 1000°C. Après rupture, on peut observer le profil intergranulaire de la cassure et l'absence de déformation aussi bien des grains que des joints.

En résumé, le principal obstacle au développement des alliages de fer à fortes teneurs en aluminium est une fragilité intergranulaire, qui apparaît surtout lorsque des impuretés sont précipitées sur les joints ou lorsque la déformation à haute température est très rapide. On évite, en conséquence, l'ouverture des joints de grains en utilisant des métaux de base suffisamment purs, en réglant les conditions de fonderie pour que les cristaux soient fins et équiaxes, et finalement, en évitant toute déformation par choc. Avec ces précautions, on peut préparer des alliages à 40 % at. d'aluminium sous forme de bandes laminées dont les propriétés mécaniques à l'ambiante sont reportées sur le tableau I; ces résultats ouvrent de nombreuses possibilités de recherches théoriques et d'applications pratiques.

TABLEAU I.

Limite élastique (kg/mm²).	Charge de rupture (kg/mm²).	Allongement (%).
27	63	11

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) A. J. BRADLEY et A. H. JAY, *Proc. Roy. Soc.*, A 136, 1932, p. 210.
([2]) S. A. NEMNONOV et al., *Fiz. Metal. Metalloved.*, 9, n° 2, 1960, p. 243.

(*Département de Métallurgie, Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

MÉTALLURGIE. — *Recherche d'un nouveau critère de plasticité, valable pour un matériau homogène et quasiisotrope, et en particulier pour un acier.* Note (*) de M. **Jacques Gouzou**, transmise par M. Georges Chaudron.

Un nouveau critère de plasticité est proposé, suivant lequel la déformation plastique se fait par glissement suivant certains plans privilégiés. Ce critère permet de déterminer le niveau de contraintes à appliquer pour provoquer une déformation plastique sous contraintes complexes, ainsi que la loi de déformation correspondante.

Deux critères sont fréquemment utilisés pour calculer le début de plasticité d'un matériau : le critère de Tresca-Guest, qui admet que la déformation plastique commence quand la plus grande contrainte tangentielle atteint une valeur critique, et le critère de Maxwell-Huber-Hencky-von Mises, selon lequel la plasticité débute pour une valeur critique de l'énergie élastique de déformation.

Nous proposons un nouveau critère de plasticité, admettant que la déformation plastique se fait par glissement suivant certains plans privilégiés, dans lesquels une valeur critique de la contrainte tangentielle est atteinte avant de l'être dans d'autres plans. Cette valeur critique de la contrainte tangentielle est fonction du matériau et de son état structural, ainsi que de la température et de la vitesse de sollicitation, mais elle dépend également de la quantité dont la contrainte normale s'exerçant sur les plans de glissement possibles excède la contrainte hydrostatique à laquelle le matériau est soumis.

Énoncé en termes un peu différents afin de lui donner son sens physique, ce critère de plasticité exprime que le déplacement des dislocations, indispensable à la réalisation de la déformation plastique, dépend non seulement de la contrainte tangentielle qui s'exerce dans le plan suivant lequel les dislocations se meuvent, mais qu'il serait également fonction de la contrainte normale réduite agissant sur ce plan, laquelle favoriserait ou entraverait le mouvement des dislocations suivant la valeur qu'elle présente.

Si (σ_1, σ_2, σ_3) sont les contraintes principales, et (l, m, n) les cosinus directeurs de la normale à un plan quelconque, la quantité dont la contrainte normale à ce plan excède la contrainte hydrostatique est donnée par

$$(1)\qquad \sigma'_n = \sigma_1 l^2 + \sigma_2 m^2 + \sigma_3 n^2 - \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3).$$

Le glissement aura lieu si la contrainte tangentielle dans ce plan, τ, atteint une valeur critique τ^*, fonction de σ'_n. Si l'on admet en première approximation que τ^* est lié à σ'_n par une loi linéaire, cette loi peut s'écrire :

$$(2)\qquad \tau^* = \tau^*_0 - \xi\sigma'_n,$$

où τ_0^* est la valeur que prend la contrainte tangentielle critique quand la contrainte normale est égale à la contrainte hydrostatique. Les quantités ξ et τ_0^* dépendent de la nature du matériau et de son état structural, ainsi que de la température et de la vitesse de sollicitation.

En admettant la loi linéaire (²), on peut montrer en première approximation que, pour les aciers :

— le paramètre ξ est positif;

— l'angle des bandes de Piobert-Lüders et de la direction de traction est supérieur à 45°;

— le rapport de la limite élastique en torsion à la limite élastique en traction (T_e/R_e) est supérieur à 0,5;

— le rapport de la limite élastique en compression à la limite élastique en traction (R'_e/R_e) est supérieur à 1.

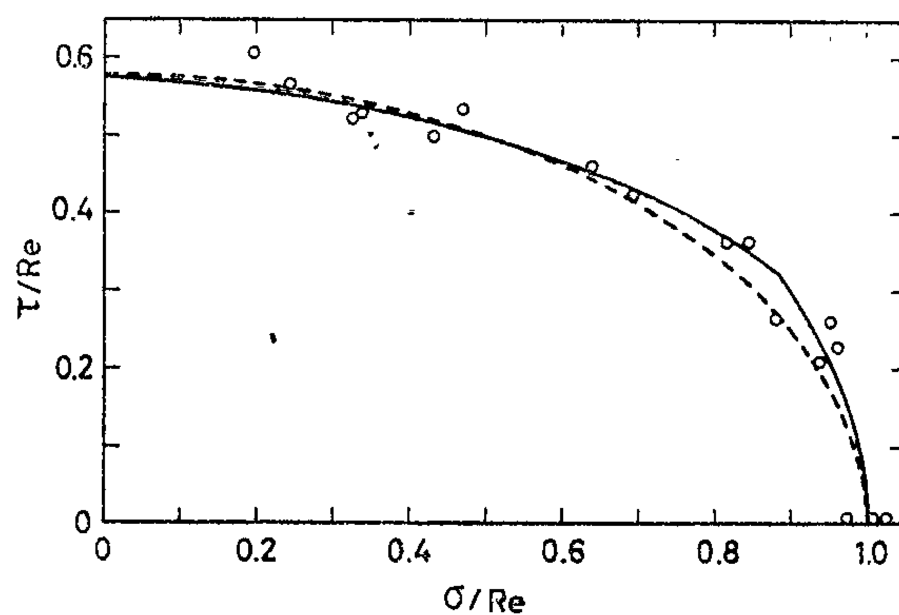


Fig. 1.

○ Détermination expérimentale du seuil de plasticité d'un acier doux à la température ambiante.

— — — — Critère de Maxwell-von Mises.

———— Loi calculée à partir du nouveau critère.

La loi linéaire (²), appliquée aux états de contraintes compris entre la traction monoaxée et le cisaillement pur, dans le cas particulier d'un acier doux présentant un rapport T_e/R_e sensiblement égal à 0,577 (valeur correspondant au critère de Maxwell-von Mises), permet de déterminer les contraintes à appliquer pour provoquer une déformation plastique. La loi théorique ainsi obtenue est représentée à la figure 1, dans le diagramme souvent utilisé (σ/R_e, τ/R_e), en même temps que la loi de Maxwell-von Mises, et qu'un ensemble de points expérimentaux relevés au cours d'essais de traction-torsion exécutés à la température ambiante. On observe que la courbe calculée à partir du nouveau critère, légèrement différente de la loi de Maxwell-von Mises, correspond mieux que celle-ci aux résultats expérimentaux.

La même loi linéaire (²), appliquée aux mêmes états de contraintes, et toujours dans le cas d'un acier doux, permet de calculer les déformations

plastiques produites par un état de contraintes donné. La loi théorique ainsi obtenue est représentée à la figure 2, dans un système de coordonnées utilisant les variables de Lode, μ et ν, en même temps que la droite $\nu = \mu$ correspondant à la loi de déformation de Lévy-von Mises, et qu'un ensemble

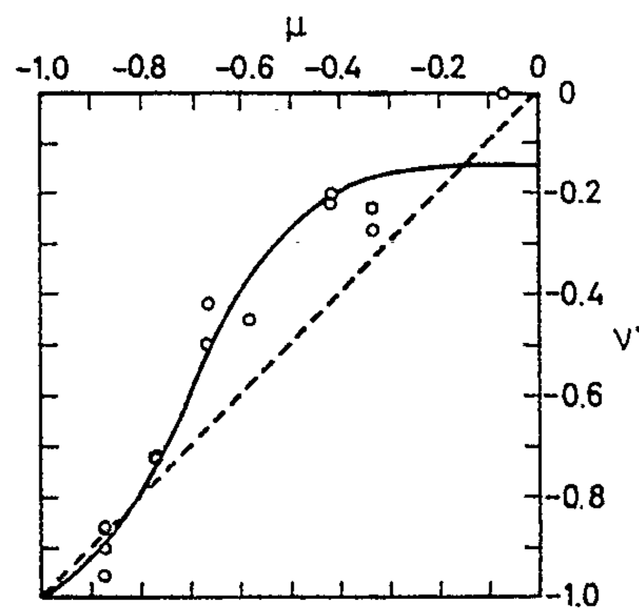


Fig. 2.

○ Détermination expérimentale de la loi de déformation d'un acier doux à la température ambiante.

— — — — Loi de déformation de Lévy-von Mises.

———— Loi calculée à partir du nouveau critère.

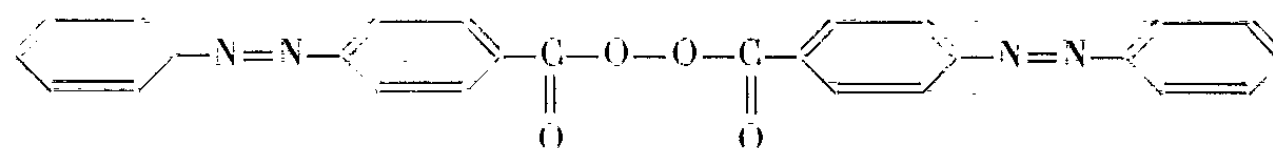
de points expérimentaux relevés au cours d'essais de traction-torsion exécutés à la température ambiante. La courbe calculée à partir du nouveau critère donne une bonne explication des résultats expérimentaux, excepté pour les valeurs de μ voisines de zéro.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(Centre National de Recherches métallurgiques, Liège, Belgique.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence d'un catalyseur coloré. Détermination du nombre de groupes terminaux fixés sur les chaînes du polymère.* Note (*) de MM. **François Rocaboy** et **Hermann Kämmerer**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans la Note précédente nous avons montré que lorsqu'on polymérise le méthacrylate de méthyle (M. M. A.) en présence du peroxyde de phénylazobenzoyle comme catalyseur,



les produits de décomposition de ce dernier se fixent sur les chaînes du polymère par des liaisons de covalence. Après une purification soignée du polymère par passage à travers une colonne d'oxyde d'aluminium basique, les deux échantillons de P. M. M. A. ainsi obtenus sont séparément fractionnés par précipitation. Le fractionnement est réalisé à partir de solutions de polymère dans le toluène ($c = 0,1$ %), l'agent de précipitation étant le méthanol. La valeur de la viscosité intrinsèque est obtenue par extrapolation à concentration nulle dans le benzène à 20°C. Pour la détermination des poids moléculaires $\overline{M}_w$ rassemblés dans les tableaux II *a* et II *b*, nous avons utilisé les relations établies par Meyerhoff ([1]).

La disposition des fractions selon leur viscosité intrinsèque coïncide avec celle obtenue au moyen des mesures colorimétriques pour l'ensemble des fractions du polymère VI. On observe la même disposition en ordonnant visuellement les diverses fractions d'après l'intensité de leur coloration. On peut donc, dans certaines conditions, déterminer le poids moléculaire par colorimétrie ([2]).

Détermination des groupes terminaux. — Les groupes terminaux fixés sur les chaînes du polymère au cours de la polymérisation du M. M. A. ont l'avantage de présenter deux maximums d'extinction très nets : l'un à 450 mμ, l'autre à 326 mμ.

L'examen de l'absorption dans le visible et l'ultraviolet permet de déterminer pour chacune de ces fractions la quantité d'initiateur fixée sur les chaînes du polymère. Pour compenser l'absorption du polymère nous avons introduit dans la cuvette de référence une solution incolore de P. M. M. A. ayant un poids moléculaire du même ordre de grandeur que celui du polymère étudié. Le poids moléculaire minimal calculé $\overline{M}_{n'}$, correspond à la quantité de polymère engendrée par un centre initiateur, au cours de la réaction de propagation. On admet, en outre, que chaque molécule de polyméthacrylate de méthyle est amorcée par un radical coloré.

En désignant par Z le nombre de groupes terminaux colorés par chaîne de P. M. M. A. et U la polydispersité des fractions isolées, on peut écrire $\overline{M}_w/\overline{M}_{n'} = ZU$.

Les valeurs du rapport $\overline{M}_w/\overline{M}_{n'}$ sont rapportées dans la quatrième colonne des tableaux II *a* et II *b*.

TABLEAU II.

Détermination du poids moléculaire minimal $\overline{M}_{n'}$ *et du rapport* $\dfrac{\overline{M}_w}{\overline{M}_{n'}}$.

a.

P.M.M.A. II.	$\overline{M}_{n'}.10^{-3}$.	$\overline{M}_w.10^{-4}$.	$\dfrac{\overline{M}_w}{\overline{M}_{n'}}$.
F_0 (*).....	108	95	8,8
F_1.......	346	140	4,0
F_2.......	524	130	2,4
F_3.......	750	120	1,6
F_4.......	436	100	2,2
F_5.......	704	93	1,3
F_6.......	500	80	1,6
F_7.......	460	65	1,4
F_8.......	346	40	1,1
F_9.......	205	22	1,0
R (**).....	64	5	7,8

b.

P.M.M.A. VI.	$\overline{M}_{n'}.10^{-3}$.	$\overline{M}_w.10^{-}$.	$\dfrac{\overline{M}_w}{\overline{M}_{n'}}$.
F_0 (*).....	43	180	4,1
F_1.......	360	620	1,7
F_2.......	346	560	1,6
F_3.......	410	500	1,2
F_4.......	330	420	1,3
F_5.......	224	260	1,1
F_6.......	136	120	0,9
F_7.......	60	85	1,4
F_8.......	36	37	1,0
R (**).....	21	–	–

(*) Polymère non fractionné.
(**) Fraction restante.

La polydispersité des différentes fractions n'étant pas connue, on ne peut indiquer pour l'instant la valeur exacte de Z. Le calcul définitif de Z, nécessite encore la détermination du poids moléculaire en nombre $\overline{M}_n$.

En admettant cependant que la polydispersité U soit légèrement supérieure à l'unité, Z aura pour l'ensemble des fractions du polymère VI une valeur voisine de 1. La réaction de rupture n'intervient donc pas par combinaison de deux radicaux comme dans le cas de la polymérisation du styrène ([3]) mais par dismutation ([4]). Si l'on constate que pour les quatre premières fractions du polymère II (tableau II *a*) le rapport $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ est supérieur à 2, il serait toutefois prématuré d'affirmer qu'on est en présence d'une réaction de transfert sur le catalyseur ou le polymère, ou d'une réaction de rupture intervenant par combinaison de deux radicaux. Le poids moléculaire élevé de ce polymère en rend en effet le fractionnement difficile. Une polydispersité assez élevée et un phénomène de diffusion peuvent également être sources d'erreurs dans la détermination du poids moléculaire minimal $\overline{M}_{n'}$.

(*) Séance du 25 avril 1962.

([1]) G. MEYERHOFF, *Fortschr. Hochpolymer Forsch.*, 3, 1961, p. 59.
([2]) F. ROCABOY, *Dissertation*, Mainz, 1961, D 77.
([3]) H. KÄMMERER, F. ROCABOY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2162; H. KÄMMERER, F. ROCABOY, K. G. SFEINFORT et W. KERN, *Makromolekulare Chem.*, 53, 1962 (sous presse).
([4]) J. C. BEVINGTON, H. W. MELVILLE et R. P. TAYLOR, *J. Polymer. Sc.*, 12, 1954, p. 449.

(*Institut für Organische Chemie, Mayence.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Acides halogénés complexes du zinc et de l'aluminium avec le dioxane.* Note (*) de MM. **Jean A. Miliotis** et **André G. Galinos**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons préparé et étudié jusqu'à présent plusieurs acides halogénés complexes de différents métaux, simples et mixtes [(1), (2), (3)] des formules $H[Me^{II}X_3]$, $H_2[Me^{II}X_4]$, $H[Me^{III}X_4]$, avec 2 mol d'éther, quand il s'agissait d'acides monobasiques et avec 3 mol d'éther, quand il s'agissait d'acides bibasiques, par lesquelles la stabilisation des complexes s'effectuait grâce à la formation de pont d'hydrogène.

Les acides halogénés en question présentent un grand intérêt, tant théorique que pratique, comme étant considérés par plusieurs auteurs comme étapes intermédiaires (par exemple $H[AlCl_4]$ (4)) de différentes réactions en Chimie organique de synthèse (Friedel et Crafts), ainsi que dans la polymérisation ionique en chaîne.

Dans la présente Note nous exposons les résultats de nos recherches sur la préparation des acides halogénés complexes du zinc et de l'aluminium avec le dioxane, qui se prête comme l'on sait, à former des sels oxoniques avec les acides, les sels, etc.

Partie expérimentale. — Dans du dioxane anhydre saturé de gaz chlorhydrique ou bromhydrique, bien desséchés, on ajoute de petits fragments de zinc ou d'aluminium, chimiquement purs. On observe un vif dégagement d'hydrogène avec dissolution spontanée du métal et élévation de la température de la solution. Deux heures après, dans le cas du zinc et 24 h après, dans le cas de l'aluminium, on éloigne le métal qui n'avait pas réagi; la solution reste homogène, mais par addition d'éther de pétrole il y a séparation en deux couches; l'inférieure, de consistance huileuse et de couleur variant, suivant le cas, du jaune clair au jaune foncé, constitue le complexe recherché.

Le produit ainsi obtenu se solidifie peu de temps après (5 à 10 mn), sauf dans le cas de l'aluminium avec l'acide bromhydrique, où il reste liquide, et sa séparation est facile par décantation. Il est soumis dans la suite à un épuisement de 2 h environ par le vide pour entraîner complètement le dioxane retenu mécaniquement. Puis le produit est séché par un courant d'azote.

L'analyse des produits obtenus suivant la méthode ci-dessus a donné les résultats suivants :

$H[ZnCl_3]$.diox.	H	Zn	Cl	diox.
	1	1,03	2,96	1,2
$H[AlCl_4]$.diox.	H	Al	Cl	diox.
	1	0,96	3,84	1,1
$H[ZnBr_3]$.diox.	H	Zn	Br	diox.
	1	1,1	3,05	1,25
$H[AlBr_4]$.diox.	H	Al	Br	diox.
	0,96	1,1	4,1	1,15

La quantité de dioxane y contenue est calculée par différence.

Les complexes ainsi obtenus répondent alors bien aux formules


$H[ZnCl_3].diox.$, $H[ZnBr_3].diox.$, $H[AlCl_4].diox.$ et $H[AlBr_4].diox.$

Ces complexes peuvent être encore préparés par étherhydrohalogénation des halogénures anhydres des métaux correspondants dans du dioxane saturé de HX.

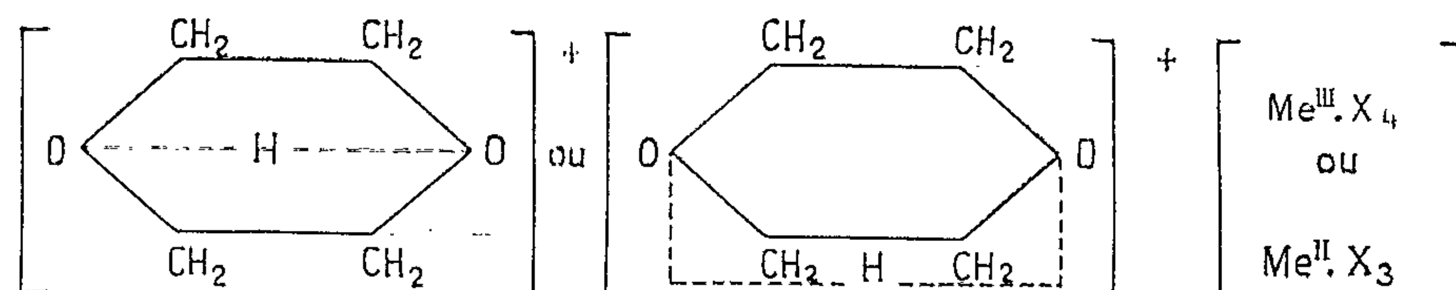
Interprétation de la structure des complexes. — La stabilité des acides halogénés complexes dioxaniques peut être interprétée, selon les conceptions récentes de la liaison chimique, par l'admission de trois sortes de liaisons, soit :

1° Liaison homopolaire entre l'ion central du complexe et les ions halogènes.

2° Liaison hétéropolaire entre l'anion-complexe et le cation-complexe.

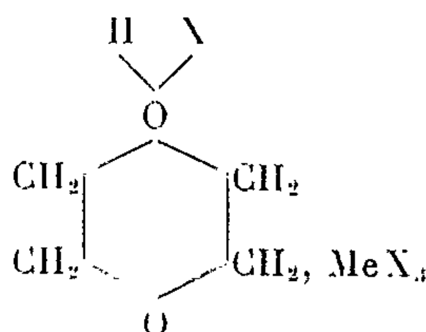
3° Liaison de pont d'hydrogène entre le proton et les atomes d'oxygène de la molécule du dioxane.

Il est évident que dans ce cas, comme une molécule de dioxane intervient dans tous les cas (et suffit même pour la stabilisation de l'acide halogéné complexe, par augmentation considérable du volume du proton et diminution de sa mobilité) on doit considérer la formation d'un pont intérieur ou encore d'un pont extérieur, suivant les schémas :



Le pont ainsi considéré est évidemment plus stable que les autres déjà admis pour les acides halogénés complexes stabilisés par l'éther, et l'on doit attribuer à ce fait la moindre activité des acides halogénés complexes formés avec le dioxane, en comparaison à ceux avec l'éther, parce que le pont de ce genre ne se décompose pas si facilement.

Les acides halogénés complexes en question n'ont aucune relation avec les combinaisons d'addition du dioxane, mentionnées dans la bibliographie ([5]), pour l'interprétation de la structure desquelles on admet la tétravalence de l'un de deux atomes de l'oxygène du dioxane, car suivant cette conception on devrait admettre la formule



pour les acides halogénés complexes du dioxane, que nous avons préparés comme il a été indiqué plus haut.

Mais si cela se passait ainsi, on aurait dû avoir, par passage de l'hydrogène sulfuré dans une solution nitrobenzénique de ces complexes, précipitation de sulfure du métal correspondant, chose qui ne se fait point. On aurait dû, d'autre part, en admettant cette conception, avoir par addition de pyridine, formation d'hydrohalogénure de cette dernière avec libération du dioxane, ce qui n'a pas lieu non plus, car il se forme au contraire, par réaction violente, des sels complexes des acides halogénés avec la pyridine, confirmés par analyse et par leurs spectres d'absorption dans l'infrarouge, qui sont similaires à ceux déjà étudiés par nous ([6]) et répondent à la formule



$$[\text{Pyr}\ldots\text{H}\ldots\text{Pyr}]^{+}.[\text{MeX}_3]^{-} \quad \text{ou} \quad [\text{MeX}_4]^{-}.$$

Par conséquent, en écartant l'interprétation basée sur la tétravalence de l'oxygène, on est conduit à admettre celle qui comprend la formation de pont d'hydrogène intérieur ou extérieur, comme il a été exposé ci-dessus.

Les propriétés chimiques des acides halogénés complexes en question sont presque les mêmes que celles des mêmes acides halogénés complexes formés avec l'éther, sauf, comme il a été signalé plus haut, l'activité, qui est moindre dans leur cas.

(*) Séance du 16 avril 1962.

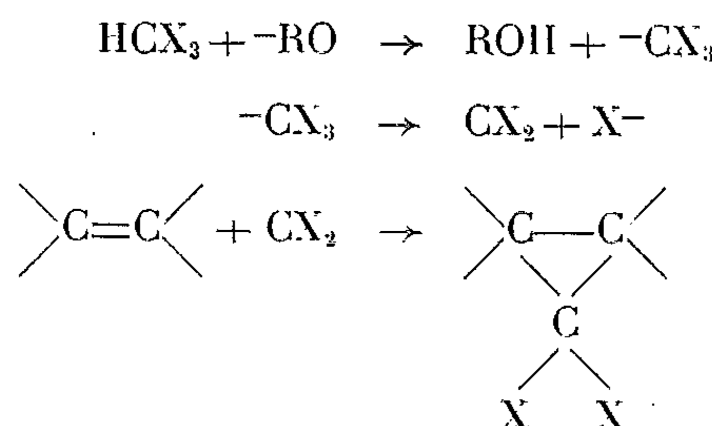
([1]) A. G. GALINOS, *Z. angew. Chem.*, 69, 1957, p. 507.
([2]) A. G. GALINOS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3032.
([3]) J. MILIOTIS, A. GALINOS et J. TSANGARIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1413.
([4]) E. WIBERG, M. SCHMIDT et A. GALINOS, *Z. angew. Chem.*, 66, 1954, p. 443.
([5]) G. VARVOGLIS, *Praktika Acad. Athènes*, 13, 1938, p. 641.
([6]) A. G. GALINOS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19, 1961, p. 69.

*(Laboratoires de Chimie appliquée de l'École des H. E. Ec. C.
et de Technologie chimique organique de l'École Polytechnique, Athènes, Grèce.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dihalogénocarbènes sur les dialcoyl-3.3 diènes-1.2*. Note (*) de M. **Arthur Bézaguet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les dihalogénocarbènes, obtenus par action du tertiobutylate de potassium sur le chloroforme et le bromoforme, réagissent sur les dialcoyl-3.3 diènes-1.2 pour donner des dihalogénométhylènecyclopropanes.

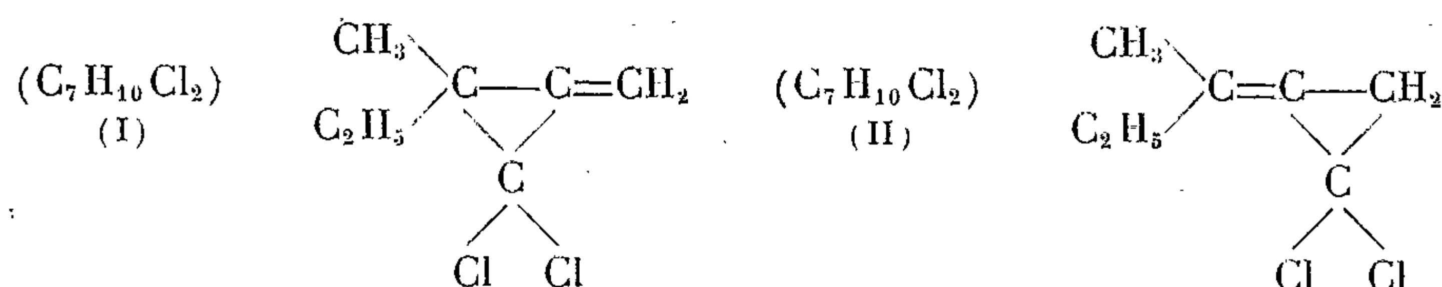
Les travaux de W. von Doering et A. K. Hoffmann [1], W. E. Parham et E. Schweizer [2], Ph. Skell et A. Garner [3], relatifs à la fixation des dihalogénocarbènes sur les alcènes suivant le mécanisme



suggéraient d'étudier l'action des dihalogénocarbènes sur les carbures alléniques et permettaient de penser que cette méthode pouvait constituer une voie d'accès aux méthylènecyclopropanes.

Synthèse des dihalogénométhylènecyclopropanes. — Nous avons utilisé la méthode de Parham et Schweizer et fait réagir, à 0°, le chloroforme ou le bromoforme sur le méthyl-3 pentadiène-1.2 et le méthyl-3 butadiène-1.2 en présence de tertiobutylate de potassium, le carbure allénique étant en solution dans le pentane. Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous :

1° Le méthyl-3 pentadiène-1.2 traité par le chloroforme et le tertiobutylate de potassium conduit aux deux dérivés

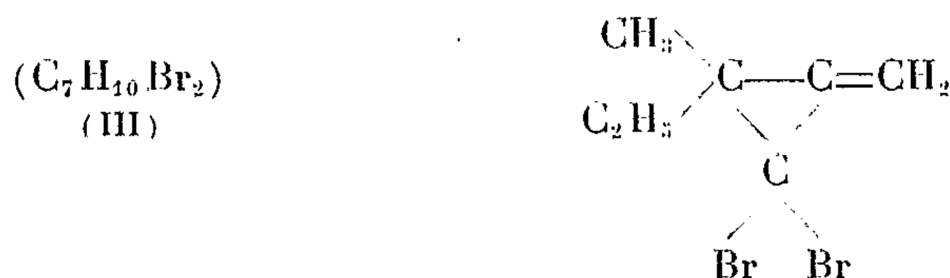


Leurs constantes physiques sont :

Pour (I) : $É_{9,5}$ 42-42°,5; n_D^{20} 1,4768; d_4^{20} 1,078; R. M. exp. 43,22; R. M. calc. 42,28; exaltation : 0,94.

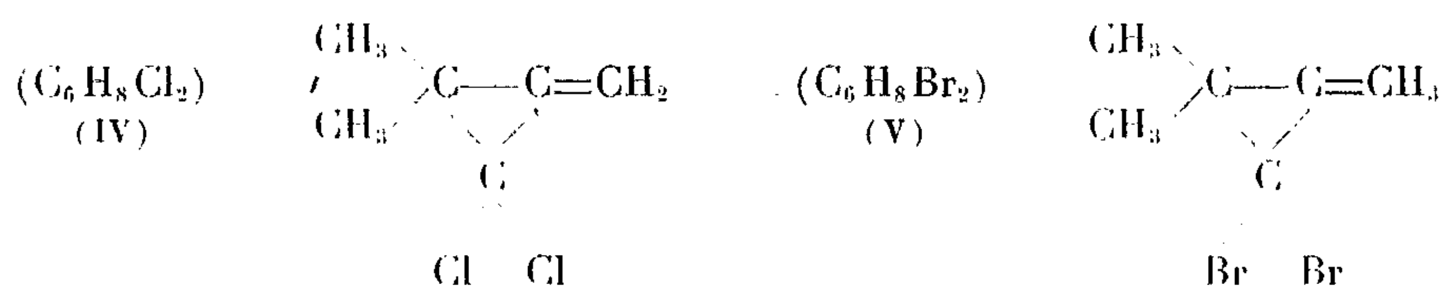
Pour (II) : $É_{11}$ 54-55°; n_D^{20} 1,4848; d_4^{20} 1,083; R. M. exp. 43,57; R. M. calc. 42,28; exaltation : 1,29.

2° Le méthyl-3 pentadiène-1.2 traité par le bromoforme et le tertiobutylate de potassium a conduit à un seul composé



É$_6$ 63°; n_D^{24} 1,5281; d_4^{24} 1,5908; R. M. exp. 49,15; R. M. calc. 48,09; exaltation : 1,06.

3° Le méthyl-3 butadiène-1.2 traité par le chloroforme ou le bromoforme en présence de tertiobutylate de potassium a conduit seulement aux deux composés



dont les constantes physiques sont :

Pour (IV) : É$_{20}$ 39°; n_D^{20} 1,4698; d_4^{20} 1,087; R. M. exp. 38,74; R. M. calc. 37,66; exaltation : 1,08.

Pour (V) : É$_8$ 57,5-58°; n_D^{21} 1,5381; d_4^{21} 1,693; R. M. exp. 44,34; R. M. calc. 43,46; exaltation : 0,88.

Les rendements des réactions sont de l'ordre de 60 à 70 %.

Les réfractions moléculaires ont été calculées en utilisant comme valeurs de l'incrément du cycle, 0,69 ([4]).

L'examen des spectres infrarouges, des divers composés obtenus, montre dans tous les cas, la disparition des bandes alléniques.

Tous ces dérivés, le composé (II) étant excepté, présentent des bandes vers 3 090 et 900 cm^{-1} caractéristiques d'un méthylène terminal $C=CH_2$.

Les divers composés mentionnés présentent entre 1010 et 1040 cm^{-1} une bande attribuée au cycle [([5]), ([6])]. Le composé (II) ne présente aucune des bandes caractéristiques du =C—H observées habituellement vers 3090-3010, 910-890 et 840-810 cm^{-1}.

La structure des composés décrits a été partiellement confirmée par ozonolyse. Dans le cas de la fixation de l'halogénocarbène sur la double liaison interne, l'hydrolyse des ozonides donne du formol. Les cyclopropanones attendues n'ont pu être isolées de façon certaine.

Le dérivé (III) traité par le couple zinc-cuivre en milieu alcoolique conduit à un hydrocarbure dont le spectre infrarouge présente toutes les bandes indiquées par J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer et C. E. Boord ([7]), comme caractéristiques du méthylènecyclopropane.

Les réactions des dérivés cyclopropaniques dihalogénés, aussi bien sur le couple zinc-cuivre que sur l'hydrure de lithium-aluminium ne sont pas simples. L'étude des spectres infrarouges montre qu'elles ne conduisent pas seulement aux carbures cyclopropaniques correspondants mais aussi à des diènes conjugués.

Dans le but de préparer directement les carbures méthylènecyclopropaniques, nous avons alors fait réagir le méthyl-3 pentadiène-1.2 et le méthyl-3 butadiène-1.2 sur l'iodure de méthylène en présence du couple zinc-cuivre (7). Le résultat escompté n'a pas été atteint.

Nous poursuivons actuellement une étude systématique de l'action des carbènes sur les composés alléniques.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) W. von E. Doering et A. K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6162.

(2) W. E. Parham et E. Schweizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 24, 1950, p. 1734.

(3) Ph. Skell et A. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3409.

(4) J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer et C. E. Boord, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 1953, p. 3344.

(5) J. M. Derfer, E. E. Pickett et C. E. Boord, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2482.

(6) S. A. Liebman et B. J. Gudzinowicz, *Anal. Chem.*, 33, 1961, nº 4, p. 931.

(7) H. E. Simmons et R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5323.

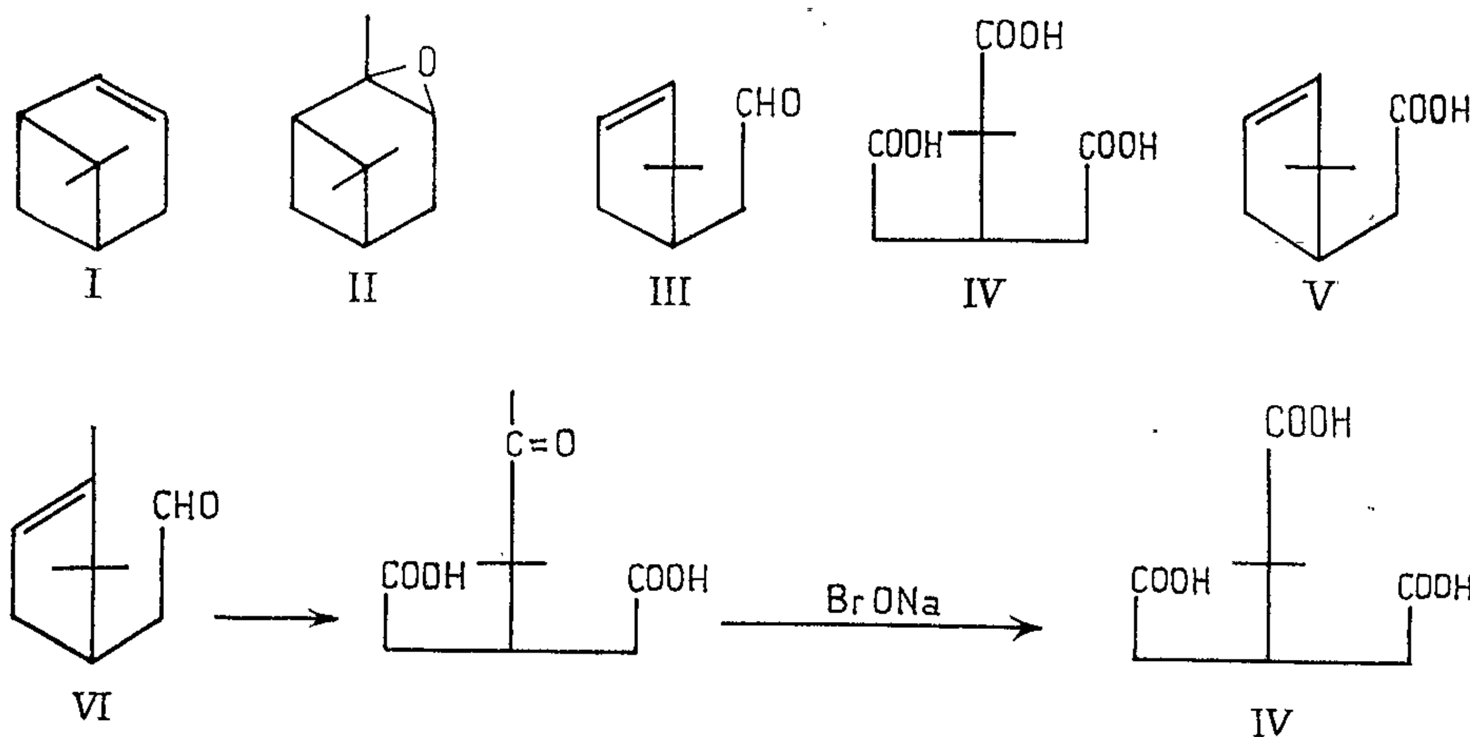
(*Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'aldéhyde apocampholénique.*
Note (*) de M. **Raymond Dulou**, Mme **Yvonne Chrétien-Bessière** et M. **Jean-Pierre Monthéard**, présentée par M. Paul Pascal.

L'époxyde d'apopinène s'isomérise en aldéhyde apocampholénique sous l'action d'un acide de Lewis.

L'apopinène racémique (I) préparé par décarbonylation du myrténal [1] possède une double liaison secondaire-secondaire. Celle-ci est visible en spectrographie infrarouge à 1620 cm^{-1}, fréquence normale pour une double liaison secondaire-secondaire faisant partie d'un système bicyclique [2].

Nous avons comparé l'époxydation de l'apopinène avec celle de l'α-pinène. Comme on pouvait s'y attendre pour une double liaison disubstituée, la réaction est très lente. D'autre part, l'époxyde (II) ne s'isomérise qu'après chauffage prolongé en présence d'un acide de Lewis. Le produit obtenu est l'aldéhyde apocampholénique ou aldéhyde diméthyl-2.2 cyclopentène-3 ylacétique (III) comme l'indique la coupure en acide isocamphoronique (IV) après ozonisation.



Partie expérimentale. — Une solution benzénique d'apopinène (0,1 mole) est agitée pendant 36 h à température ambiante avec l'acide *p*-nitro-perbenzoïque (0,12 mole) [3]. L'époxyde obtenu (Rdt 50 %) fond à 43° et se sublime facilement. (Analyse : $C_9H_{14}O$ = 138,20, calculé %, C 78,21; H 10,21; trouvé %, C 78,18; H 10,26.)

L'époxyde est chauffé 9 h à reflux dans du benzène en présence de bromure de zinc [4]. Le rendement en aldéhyde (III) est de 40 % par rapport à l'apopinène.

Spectre infrarouge : ν (cm^{-1}), 2 730 (C—H aldéhydique), 1720 (C=O aldéhyde), 1615 [C=C cyclopenténique [2]].

Spectre ultraviolet : max 291 mμ ($\varepsilon = 14,5$).

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 116°.

Semicarbazone (Analyse : $C_{10}H_{17}ON_3 = 195,26$, calculé %, C 61,51; H 8,78; N 21,57; trouvé %, C 61,38; H 8,73; N 21,39). F 139°.

L'aldéhyde (III) est transformé en acide apocampholénique (V) par l'oxyde d'argent ([5]). Spectre infrarouge : ν (cm^{-1}), 1705 (carboxyle), *p*-bromophénacylate (Analyse : $C_{17}H_{19}O_3Br = 351,24$, calculé %, C 58,12; H 5,45; O 13,68; trouvé %, C 57,97; H 5,41; O 13,97). F 47°.

L'ozonisation suivie d'un traitement à l'eau oxygénée donne l'acide isocamphoronique (Analyse : $C_9H_{14}O_6 = 213,20$, calculé %, C 49,54; H 6,47; trouvé %, C 49,49; H 6,69). F 166°.

Celui-ci est comparé avec l'acide isocamphoronique obtenu par ozonolyse ([6]) de l'aldéhyde campholénique (VI). L'identité des spectres infrarouges, l'identité des points de fusion des deux acides et l'épreuve du mélange confirment la structure proposée (III).

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) H. E. ESCHINAZI et H. PINES, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1369.

([2]) L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co Ltd, London, 1960, p. 39 et 388.

([3]) M. VILKAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1401.

([4]) A. J. DURTEBAKI, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1666.

([5]) W. TREIBS, M. MUHLSTÄDT, R. MEGGES et I. K. HERDMANN, *Ann. Chem.*, 634, 1959, p. 118.

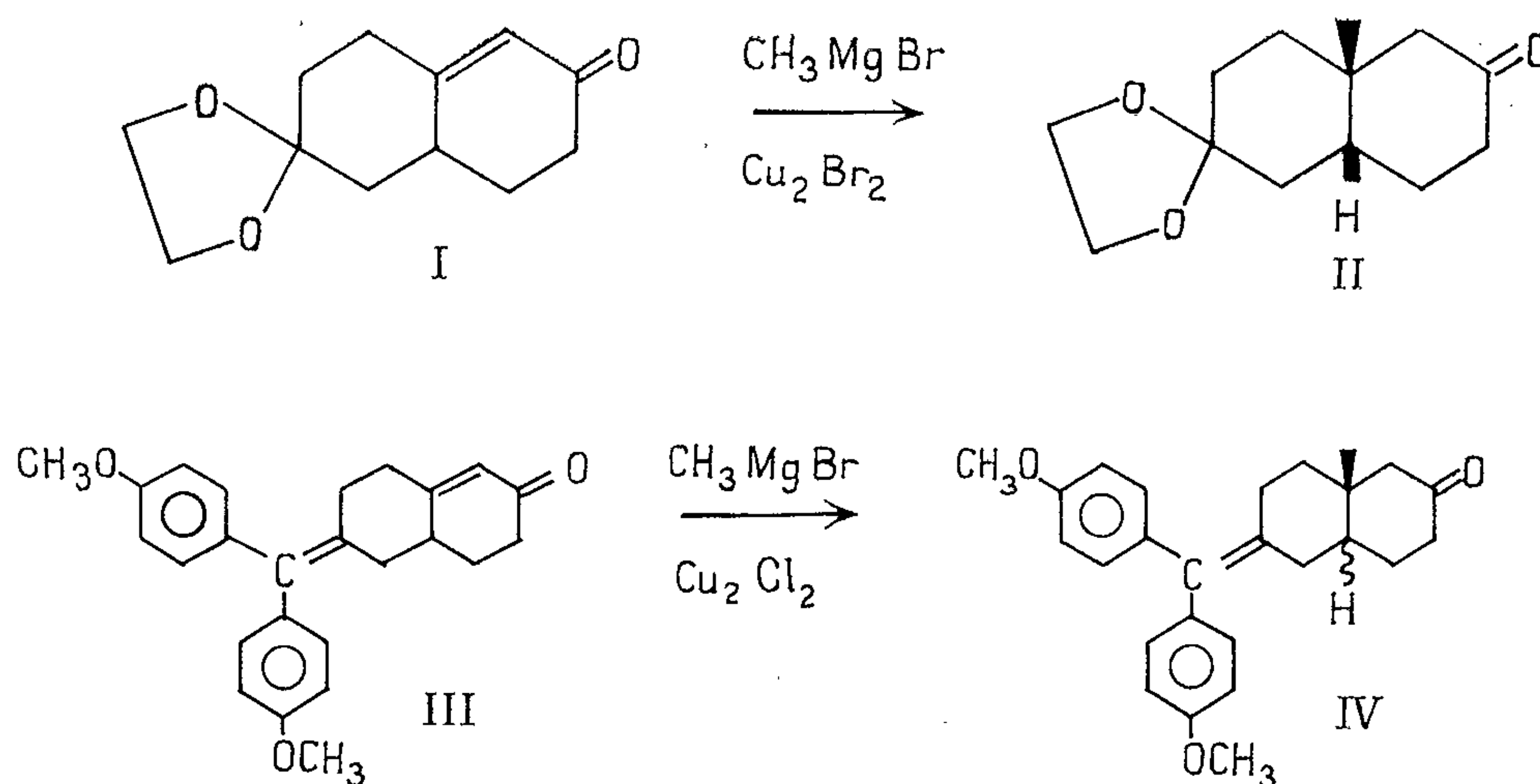
([6]) L. C. KING et H. FARBER, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 326.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un intermédiaire dans la synthèse des diterpènes.* Note (*) de MM. **Marcel Fetizon, Michel Golfier** et Mlle **Nicole Laffont**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'addition 1-4 d'un magnésien sur une cétone éthylénique est utilisée pour l'introduction d'un méthyle angulaire dans une décalone, intermédiaire dans la synthèse des diterpènes.

Récemment, R. E. Ireland [1] a publié une synthèse de la méthyle-10, décalone (II), qui constitue un intermédiaire intéressant pour la synthèse de divers terpènes polycycliques. Le méthyle angulaire est introduit par addition 1-4 du bromure de méthylmagnésium sur la cétone éthylénique (I), selon la méthode de Birch et Robinson [2].



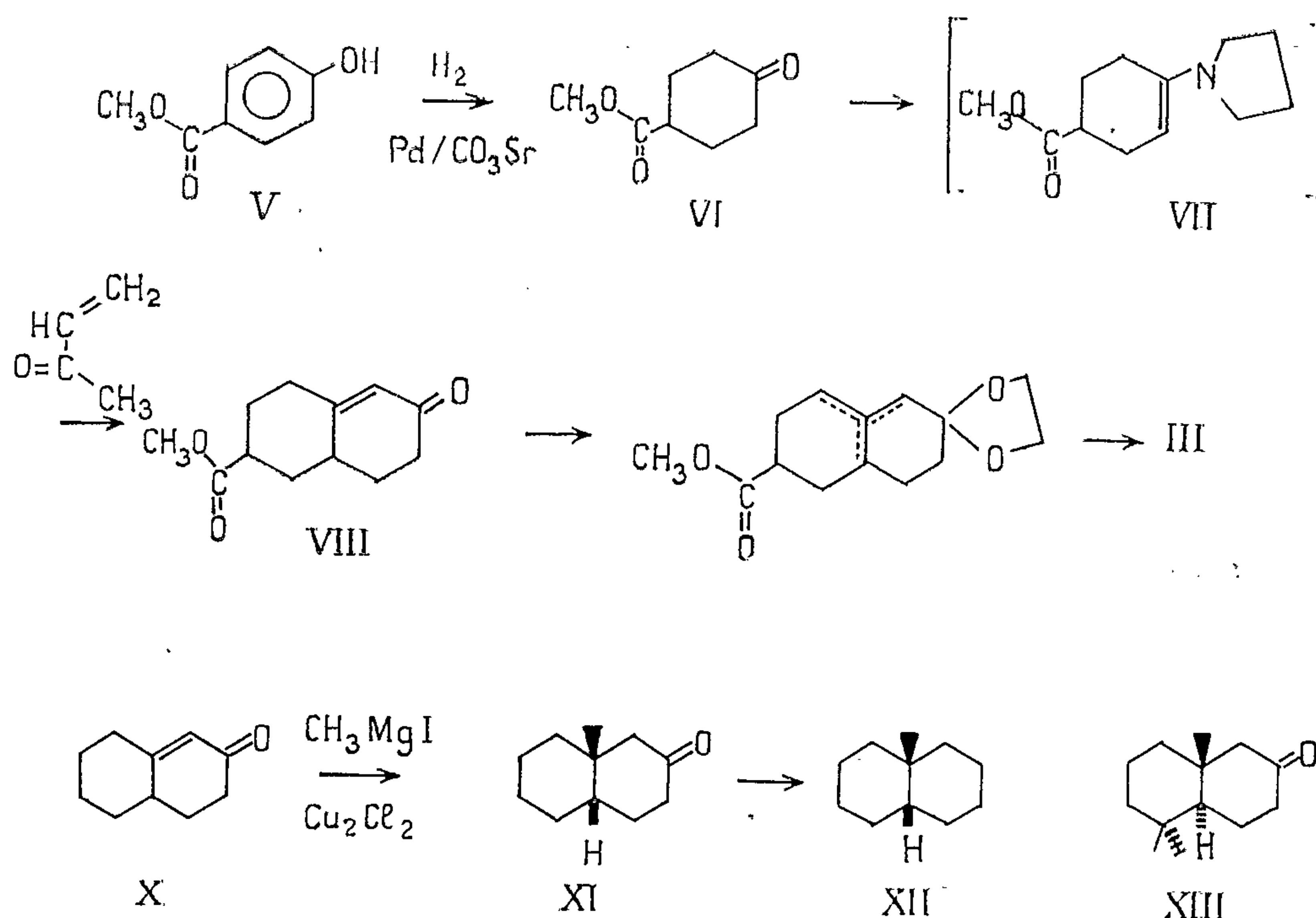
Nous avons obtenu des résultats analogues à partir de la cétone (III), aisément convertie en (IV), pour laquelle une méthode de dégradation du groupe dianisyléthylène a été étudiée [3].

La réduction catalytique du *p*-hydroxybenzoate de méthyle commercial (nipagine M) (V) en présence de palladium (10 % sur carbonate de strontium), sous pression (150 atm), à 155°, *sans solvant*, et en arrêtant l'hydrogénation quand 2 moles d'hydrogène sont absorbées, fournit comme produit principal (50 % en produit pur) le cyclohexanone-4, carboxylate de méthyle (VI) : $\acute{E}_{0,8}$ 96-97°, $n_D^{22,5}$ 1,4645, 2.4-DNP : F 151,5-152°,5, $\lambda_{max}^{EtOH} = 363$ mμ (log ε = 4,27), semicarbazone : F 156-157°,5. Le céto-ester (VI) est très soluble dans l'eau : 5 ml dans 16,8 ml d'eau à 20°,5. On récupère 20 % environ de phénol après l'hydrogénation.

Le cétoester (VI) est converti par l'intermédiaire de l'énamine (VII), selon Stork ([4]), et addition de méthylvinylcétone, en (VIII) : $\acute{E}_{0,9}$ 124-126°, n_D^{28} 1,5137, $\lambda_{max}^{EtOH} = 236$ mμ (log ε = 3,87).

L'éthylène-cétal (IX) correspondant : $\acute{E}_1$ 144-146°, n_D^{24} 1,5044, traité par un excès de bromure de *p*-anisylmagnésium dans le tétrahydrofuranne ([3]) conduit directement, par hydrolyse à l'acide chlorhydrique dilué, à la cétone éthylénique (III) : F 147-148°,5, $\lambda_{max}^{cyclohexane} = 235$ mμ (log ε = 4,45).

Cette cétone réagit avec l'iodure de méthylmagnésium préparé, selon Heusler et col. ([5]), dans le tétrahydrofuranne, et en présence de chlorure cuivreux, en donnant, avec un rendement de 79 %, la cétone (IV) : F 134,5-135°,5 $\lambda_{max}^{EtOH} = 244$ mμ, (log ε = 4,36).



Dans les mêmes conditions, la cétone (X) ([2]) fournit exclusivement la méthyl-9, décalone-2 (XI) (chromatographie liquide-vapeur : phase stationnaire silicone sur chromosorb W) qui, par réduction selon Huang-Minlon, donne une méthyl-9, décaline, purifiée par chromatographie liquide-vapeur, dont le spectre infrarouge est identique à celui de la cis-méthyl-9, décaline ([6]). Ceci constitue une nouvelle confirmation de la stéréochimie de la cétone (XI) [([1]), ([2]), ([7])].

La cétone (IV) a vraisemblablement la structure cis : une vérification de cette hypothèse est en cours. Comme (II), la cétone (IV) contient une autre fonction cétone potentielle, qui est bloquée par le groupement

dianisyléthylène, et elle peut constituer l'amorce des cycles A et B des diterpènes, par transformation ultérieure en cétone (XIII).

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) R. F. CHURCH, R. E. IRELAND et D. R. SHRIDHAR, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 707.
(2) A. J. BIRCH et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 501.
(3) M. FETIZON, M. GOLFIER et A. RASSAT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 139.
(4) G. STORK, R. TERRELL et J. SZMUSZKOVICZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2029.
(5) K. HEUSLER, J. KEBRLE, C. MEYSTRE, H. UEBERWASSER, P. WIELAND, G. ANNER et A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 2043.
(6) M. IDELSON et E. I. BECKERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 908.
(7) R. P. LINSTEAD, A. F. MILLIDGE et A. L. WALPOLE, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1140.

(*École Polytechnique*, 17, *rue Descartes*, *Paris*, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Sur un métamorphisme de contact au front des migmatites en Basse-Marche.* Note (*) de M. **Pierre-Marc Anthonioz**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un métamorphisme de contact au front des migmatites développe dans les micaschistes une auréole qu'on a pu décomposer en quatre zones selon la nature des recristallisations. De plus, on constate une albitisation dans la partie la plus interne de l'auréole.

Au Nord de Bellac (Haute-Vienne), M. Chenevoy (1) a mis en évidence un important massif de migmatites stratoïdes du type anatexites plissotées, en forme de coupole. Ces migmatites, sur leur bordure occidentale, plongent de 40° vers l'Ouest sous les micaschistes à deux micas, staurotide et grenat. Ceci est bien visible dans la vallée de la Gartempe, à l'Ouest du moulin de Lanneau (coordonnées U. T. M. : 5112,8-347,4). M. Chenevoy (2) a montré que le terme de « front des migmatites » (3) est ici magnifiquement illustré.

La belle coupe fournie par la vallée de la Gartempe, qui coule perpendiculairement à la direction des couches, a permis de montrer que les micaschistes à deux micas ont subi des modifications au voisinage du front des migmatites. Le faciès normal de ces schistes dans la série métamorphique, décrit par M. Chenevoy (4), est une roche luisante, bleutée, avec muscovite cristallisée en larges lames. La composition minéralogique de ces schistes est la suivante : quartz, albite An 10, muscovite, très peu de biotite, grenat, staurotide, hématite, limonite. Des modifications locales de ce faciès interviennent parfois : enrichissement en staurotide sous forme de gros nodules, présence d'un peu de tourmaline. Dans la zonéographie de Jung et Roques, ce sont des micaschistes inférieurs et le front des migmatites atteint cette zone.

A environ 200 m du front, les micaschistes à deux micas ont l'aspect et la composition minéralogique normaux. Cependant la biotite est un peu plus abondante et des filonnets de quartz d'exsudation parcourent la roche. Lorsqu'on se rapproche du front, la teinte bleutée normale des micaschistes est remplacée par une teinte brune qui est en rapport avec une variation dans la composition minéralogique. La muscovite devient moins abondante que la biotite, l'andalousite apparaît sous forme de porphyroblastes moulés par la trame micacée. Quelques aiguilles de sillimanite sont allongées dans le sens du litage de la roche. La schistosité, dans ce faciès, est beaucoup moins apparente que celle du type précédent. A 50 m du front des migmatites, les schistes ont un aspect corné. La muscovite a totalement disparu. La biotite cristallise en une multitude de petites lames trapues et très pléochroïques. De gros nodules séricíteux et chloriteux sont probablement d'anciens cristaux d'andalousite, étant

donné la présence de résidus de ce minéral dans ces nodules. Une feldspathisation notable, sous forme d'albite, existe également. C'est dans ces schistes qu'on observe le mieux les traces de mouvements tectoniques antérieurs aux recristallisations. En lame mince, le quartz et la biotite dessinent des plis dont le plan axial est dans le plan de schistosité. La biotite de recristallisation est disposée sans orientation dans ces microplis. C'est dire qu'un épisode tectonique de grande importance a pris place avant la mise en place des migmatites et de leurs manifestations connexes. A quelques mètres à l'Est de ces schistes cornés, se trouvent des micaschistes riches en sillimanite et en cordiérite. La sillimanite est disposée en lits continus régulièrement espacés et ondulés. L'albite existe sous forme de gros cristaux moulés par la sillimanite. Les leptynites et amphibolites à grenat associées à ces micaschistes ne subissent aucune modification. Il est à noter que dans tous les faciès décrits, le grenat est présent et toujours dans les mêmes proportions. Il semble donc bien que les modifications décrites ci-dessus se sont produites dans un matériel homogène, les micaschistes à deux micas, staurotide et grenat.

L'étude de ces micaschistes au voisinage des migmatites montre qu'il existe un métamorphisme de contact à leur front. Suivant l'intensité des recristallisations, on distingue une première zone, la plus externe, où la biotite apparaît en quantité notable dans des micaschistes qui en possédaient peu, une deuxième zone caractérisée par la présence d'andalousite, une troisième zone où les micaschistes ont atteint le stade de cornéennes micacées noduleuses, une quatrième zone, la plus interne, dans laquelle la sillimanite et la cordiérite sont abondantes.

Les observations faites ici concordent avec celles de M. Roques dans la Montagne Noire ([5]) et de A. Lacroix, puis J. Thiébault dans les Pyrénées ([6]). Dans la région d'Ax-les-Thermes, à Savignac, Lacroix a décrit une auréole de contact au front des migmatites composée essentiellement de schistes et de quartzites très transformés avec d'énormes nodules d'andalousite et de staurotide, de la cordiérite et de la biotite. En Basse-Marche, on notera dans l'auréole de métamorphisme (qui possède une centaine de mètres de puissance) la présence de quatre zones bien individualisées avec, en particulier, un passage brusque des cornéennes aux micaschistes à sillimanite et cordiérite et une orientation fruste des minéraux de recristallisation, tels que la sillimanite, fait inhabituel dans un métamorphisme de contact où ces minéraux ont une disposition anisotrope. Les cornéennes et les micaschistes à sillimanite et cordiérite sont en étroite correspondance avec les micaschistes décrits par M. Chenevoy ([7]) dans le Haut-Limousin, tels que ceux de Trésennes et de Veytisons, d'une part, et ceux de Sussac, d'autre part. L'interprétation qu'il en a proposé « sous réserve de recoupements ultérieurs », à savoir qu'en Haut-Limousin un plancher de migmatites stratoïdes doit être à l'origine des particularités minéralogiques de ces micaschistes, trouve ici, s'il en était besoin, une justifi-

cation, puisqu'en Basse-Marche la continuité entre ces micaschistes et les migmatites stratoïdes est directement observable.

(*) Séance du 30 avril 1962.
(1) M. CHENEVOY, *Mém. Cart. Géol. Fr.*, 1958, p. 95.
(2) *Ibid.*, p. 28.
(3) C. E. WEGMANN, *Geol. Rundsch.*, 26, 1953, p. 326.
(4) M. CHENEVOY, *loc. cit.*, p. 46.
(5) M. ROQUES, *Mém. Cart. Géol. Fr.*, 1941, p. 74.
(6) M. CASTERAS, *Livret guide, exc. géol. interun. Pyrénées or. et centr.*, 1955, p. 18.
(7) M. CHENEVOY, *loc. cit.*, p. 136-145.

(*Laboratoire de géologie, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

GÉOLOGIE. — *La signification de la phase* léonienne *dans le Nord-Ouest de l'Espagne*. Note (*) de M. **Robert Herman Wagner**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La phase *léonienne* est une vraie phase de plissement, caractérisée par une discordance angulaire entre des couches du sommet du Westphalien D et celles du Westphalien C ou D. L'aspect torrentiel des conglomérats basals fait supposer, que la phase tectonique est d'âge Westphalien D supérieur.

Dans une Note antérieure [1] j'ai fait connaître la phase *léonienne* de l'orogenèse hercynienne, qui intéresse surtout le Nord-Est de la province de Léon, dans le Nord-Ouest de l'Espagne. La phase tectonique est caractérisée par des conglomérats puissants d'âge Westphalien D tout à fait supérieur, qui fossilisent un relief à pentes raides avec des cônes d'éboulis. Les conglomérats sont d'aspect torrentiel, à cailloux de dérivation locale (surtout calcaires) et très mal classés. Il s'agit de dépôts presque instantanés, fossilisant un relief jeune.

Cette impression est confirmée par des explorations dans le voisinage du village de Tejerina (Léon), à peu près 8,5 km au Nord-Est d'Ocejo de la Peña, lieu de nos investigations antérieures. Tejerina occupe le centre d'un synclinal houiller, formant une dépression allongée dans le sens Est-Ouest, en suivant la direction des couches. Un ruisseau de direction Nord-Sud a coupé toutes les couches sur les deux flancs du synclinal. C'est le flanc nord, adossé à la montagne, qui offre la succession la plus complète et la mieux exposée. Il montre une discordance parfaitement angulaire entre les premiers conglomérats calcaires du synclinal houiller et des couches dévono-carbonifères (des grès probablement dévoniens surmontés par le Marbre Griotte et le Calcaire des Cañons avec des schistes et grès carbonifères) plissées en deux synclinaux et un petit anticlinal couché. Les conglomérats houillers, puissants d'environ 600 m, présentent une alternance de poudingues calcaires, quartziteux et calcaires, avec des schistes sableux et grès intercalés. C'est au sommet de la formation, à peu près 500 ou 550 m au-dessus de la base, que j'ai trouvé des restes abondants de flore fossile (loc. 1184) : *Neuropteris ovata* Hoffm., *N. scheuchzeri* Hoffm., *Odontopteris* vel *Mixoneura* sp., *Linopteris neuropteroides* var. *minor* Pot., *Callipteridium* cf. *jongmansi* (P. Bertr.), *Alethopteris ambigua* Lesq., *A. lonchitifolia* P. Bertr., *A. grandinioides* Kessler, *A. bohemica* Franke, *Mariopteris* cf. *riolloti* Corsin, *Sphenopteris* cf. *nummularia* Gutb., *S.* cf. *gutbieri* Goepp., *Dicksonites plückeneti* (Schl.), *Polymorphopteris polymorpha* (Bgt.), *Pecopteris hemitelioides* Bgt., *P. monyi* Zeiller, *P.* cf. *rarinervosa* Corsin, *Sphenophyllum emarginatum* Bgt., *Annularia sphenophylloides* Zenker, *A. stellata* (Schl.), *Calamostachys tuberculata* Sternb., *Asterophyllites equisetiformis* (Schl.), *Palæostachya* sp., *Cordaites* sp.,

Cordaianthus sp. Il s'agit clairement d'une flore de passage entre le Westphalien D supérieur et le Stéphanien A inférieur. Certains éléments, comme *A. bohemica*, *P. monyi* et *P.* cf. *rarinervosa*, font cependant penser au Stéphanien A plutôt qu'au Westphalien D. Par conséquent, j'estime qu'il faut attribuer cette flore au Stéphanien A tout à fait inférieur ([2]). Elle est certainement plus jeune que la flore rencontrée à quelque 50 m au-dessus de la base de la discordance près d'Ocejo de la Peña ([1]) et qui appartient au sommet du Westphalien D (c'est-à-dire l'équivalent de la zone de Faulquemont dans le bassin houiller de la Sarre et de la Lorraine).

A quelque 250 m au-dessus de la flore mentionnée, une autre petite association de plantes a été trouvée dans une succession de grès et schistes houillers surmontant la formation des conglomérats (loc. 1185) : *Neuropteris scheuchzeri* Hoffm., *Alethopteris ambigua* Lesq., *Sphenopteris* sp., *Pecopteris unita* Bgt., *Sphenophyllum emarginatum* Bgt., *Asterophyllites equisetiformis* (Schl.). Cette association est trop pauvre pour fournir des renseignements précis. Elle pouvait se trouver aussi bien dans le Westphalien D supérieur que dans le Stéphanien A inférieur.

A 70 m plus haut (loc. 1186) : j'ai recueilli : *Neuropteris scheuchzeri* Hoffm., *Alethopteris grandinioides* Kessler.

A plusieurs centaines de mètres au-dessus de ce niveau, dans le flanc sud du synclinal, en un point situé à peu près 400 m à l'Ouest-Sud-Ouest de Tejerina, une flore plus complète a été ramassée (loc. 1179) : *Neuropteris ovata* Hoffm., *N. scheuchzeri* Hoffm., *N.* cf. *cordata* Bgt., *Alethopteris zeilleri* Ragot, *A. bohemica* Franke, *Dicksonites plückeneti* (Schl.), *Lobatopteris vestita* (Lesq.), *Pecopteris unita* Bgt., *P. hemitelioides* Bgt., *Sphenophyllum* cf. *emarginatum* Bgt., *Annularia stellata* (Schl.), *Calamostachys tuberculata* Sternb. La présence d'*Alethopteris bohemica* semble indiquer le Stéphanien A plutôt que le Westphalien D supérieur.

Le synclinal de Tejerina est coupé au Sud par une faille longitudinale, qui supprime approximativement les 500 premiers mètres des conglomérats. La terminaison orientale du synclinal est coupée par une faille transversale de rejet plus ou moins vertical et qui donne un contact brusque avec des couches au-dessous de la discordance. Ces couches sous-jacentes sont des schistes et calcaires marins à brachiopodes, coraux et fusulinidés, qui se trouvent associés à des petites pinnules flottées de *Linopteris neuropteroides* var. *minor* Pot. Il s'agit donc des dépôts du Westphalien C ou D. Cette conclusion se confirme par l'examen des foraminifères, qui, selon M. F. T. Barr (comm. pers.), appartiennent à l'espèce *Fusulina cylindrica* Fischer (probablement var. *hispanica* Gübler). Les couches du Westphalien C ou D sont plissées en petits synclinaux et anticlinaux, qui font un contraste remarquable avec la structure beaucoup plus vaste du synclinal de Tejerina, constitué par des couches du Westphalien D supérieur et du Stéphanien A inférieur.

La présence des couches du Westphalien C ou D dans les séries antérieures aux dépôts discordants de Tejerina prouve que la phase tectonique *léonienne* est nettement d'âge Westphalien supérieur. Si l'on en juge par l'aspect torrentiel des conglomérats à la base de la formation discordante, on peut même admettre que l'orogénèse s'est produite au Westphalien D supérieur. La différence signalée, en ce qui concerne leur allure, entre les deux séries de couches, ainsi qu'une induration majeure des couches sous-jacentes, font considérer la phase *léonienne* comme une vraie phase de plissement et non pas seulement d'émersion.

J'ai fait remarquer déjà ([1]) que les manifestations de la phase *léonienne* s'éteignent plus à l'Est, dans la partie nord-est de la province de Palencia, où il y a concordance des couches depuis le Westphalien D inférieur jusqu'au Stéphanien A. Plus à l'Ouest, nous sommes encore mal renseignés sur les caractéristiques des couches du sommet du Westphalien D dans le reste de l'aire cántabro-asturienne. Dans le Nord du Portugal, cependant, on a signalé une formation post-orogénique dans la région d'Ervedosa ([3]), d'âge Westphalien D le plus supérieur, qui est caractérisée par une flore fossile ([4]) de composition très semblable à celle des flores *post-léoniennes* d'Ocejo de la Peña ([1]) et de Tejerina. Il paraît, alors, que les mouvements de la phase *léonienne* ont intéressé un territoire assez vaste, s'étendant de la province de Palencia (limite orientale) au Nord du Portugal, tout au moins.

Il nous faut conclure que la phase *léonienne* doit se ranger parmi les phases de plissement importantes du Nord-Ouest de la Péninsule Ibérique, où elle a certainement contribué aux structures hercyniennes, si compliquées, qu'on y observe généralement.

(*) Séance du 30 avril 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2804.

([2]) Une question se pose quant à la limite entre le Westphalien D et le Stéphanien A. D'après plusieurs auteurs, il y aurait une lacune stratigraphique entre le Westphalien D le plus supérieur de la Lorraine (zone de Faulquemont) et le Stéphanien A de la Sarre. Cette lacune est comblée par la succession de flores dans le Nord-Est du Léon et, inévitablement, la question se pose si l'on doit attribuer les flores correspondant à la lacune stratigraphique représentée par le conglomérat de Holz dans la Sarre-Lorraine au Westphalien D sommital ou à la base du Stéphanien A. Je ne me cache pas que ces questions de limites sont quelque peu arbitraires. Je reviendrai sur ce problème prochainement.

([3]) *Cf.* L. J. G. SCHERMERHORN, *Com. Serv. Geol. Portugal*, 37, 1959, p. 141-144.

([4]) *Cf.* C. TEIXEIRA, *Bol. Soc. Geol. Portugal*, 5, n°s 1-2, 1944.

(*Department of Geology, University of Sheffield*, *Angleterre*.)

GÉOLOGIE. — *Une vue d'ensemble nouvelle des formations antéviséennes du pays des Zaïan (anticlinorium de Kasba-Tadla-Azrou, Maroc central).* Note (*) de M. **Philippe Morin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La stratigraphie de ces formations, affectées d'un métamorphisme anté-Ordovicien plus ou moins intense, reposait jusqu'ici uniquement sur des arguments de superposition et de comparaison lithologique : elle est maintenant étayée par quelques repères paléontologiques. L'analogie des formations précambriennes et cambriennes du Maroc central avec celles du Haut Atlas et de l'Anti-Atlas devient évidente : le substratum du pays Zaïan se présente comme un témoin septentrional du « socle africain ».

Depuis qu'il a été prouvé que les « montagnes en quartzites du pays des Zaïan » ([1]) appartiennent à un socle ancien ceinturé de formations viséennes discordantes ([2]), on en avait été réduit à des arguments de comparaison avec les formations de l'anticlinorium de Khouribga-Oulmès du Maroc central, puis avec celles de la Meseta côtière, du massif central du Haut Atlas et de l'Anti-Atlas, pour établir dans les séries stratigraphiques des coupures qui restaient forcément hypothétiques [([3]), ([4])]. C'est qu'en effet, essentiellement à cause d'un métamorphisme plus ou moins intense qui affecte les formations les plus anciennes, aucun gîte fossilifère n'y était connu jusqu'à présent. En outre, la fracturation de ce pays, morcelé en blocs par des failles très importantes, de même que le recouvrement viséen, masquent la continuité des formations anciennes. Les découvertes d'Archæocyathidés dans des calcaires marmorisés ([5]) et de Brachiopodes de l'Ordovicien terminal dans la partie supérieure de la couverture schisteuse des quartzites ([6]) ont apporté deux jalons précieux, auxquels s'ajoutent un certain nombre de résultats nouveaux qui ont été évoqués précédemment [([7]), ([8])]. Certes, bien des inconnues subsistent encore; avant de chercher à les résoudre, il semble utile de faire le point des connaissances acquises et de proposer quelques hypothèses qui en découlent.

Les formations sédimentaires les plus anciennes du pays des Zaïan sont les *séricitoschistes* du jbel Hadid ([8]), mais on ne saurait conclure actuellement quant à leur âge : appartiennent-ils au Précambrien II du fait de leur métamorphisme intense et de leur analogie avec les formations de cet âge de l'Anti-Atlas, ou bien au Précambrien III du fait qu'aucune discontinuité n'a été observée avec les rhyolites sus-jacentes ?

Les *rhyolites* du jbel Hadid et vraisemblablement les *andésites* de Bou-Acila ([4]), puissantes respectivement de 300 et 150 m, peuvent être rapportées au Précambrien III du fait de leur analogie avec les formations du Haut Atlas et de l'Anti-Atlas : au jbel Hadid, une faille importante oblitère le contact avec les calcaires marmorisés du Géorgien probable [([8]), *fig.* 1], mais à Bou-Acila, il semble qu'une légère discordance cartographique sépare la série schisto-volcanique qui suit les andé-

sites et les calcaires marmorisés [([4]), *fig.* 2 et 3]. De toute façon, ces coulées massives, qu'elles soient précambriennes ou de l'extrême base du Cambrien, témoignent d'un volcanisme extrêmement important, mais dont les témoins minimes et isolés ne permettent pas de tracer les raccords.

Parmi les *calcaires marmorisés*, qui sont connus en sept points différents du pays Zaïan, ce n'est que dans ceux de Goaïda que des traces d'Archæocyathidés ont été observées; c'est que dans des formations aussi intensément transformées, les traces organiques sont fort rares et les structures internes ont disparu, au moins dans les échantillons recueillis jusqu'ici. En dehors de ceux-ci, on admettra que tous les calcaires marmorisés de cette région sont de même âge et qu'ils appartiennent vraisemblablement au Géorgien.

Comme des galets de granite ont été découverts à la base du calcaire à Archæocyathidés du Géorgien probable de Goaïda, ils démontrent la présence de *granites précambriens* dans la région; ces galets impliquent en effet une longue et très importante érosion de la couverture de massifs granitiques antérieurement au Géorgien. Si l'analogie de ces granites en galets avec celui du petit affleurement de Berreda paraît démontrer que celui-ci en est l'origine, on ne possède aucun argument pour le comparer à ceux du Précambrien III ou du Précambrien II du massif central du Haut Atlas ou de l'Anti-Atlas. Quoi qu'il en soit, ce minime affleurement est un témoin de massifs extrêmement importants, dont la destruction a été l'origine du matériel gréseux des imposantes « montagnes en quartzites du pays des Zaïan ».

Les puissantes *formations volcano-sédimentaires*, qui apparaissent au-dessous des calcaires du Géorgien probable et se poursuivent au-dessus, appartiennent pour leur plus grande part au Géorgien, mais elles pourraient débuter déjà dans un Infracambrien hypothétique et atteindre l'Acadien.

Ces séries volcaniques sont suivies de schistes légèrement métamorphiques, verdâtres ou bleuâtres, ou *schistes d'Ouardane* ([1]), qu'on peut assimiler provisoirement aux schistes acadiens de Bouznika de la Meseta côtière et aux schistes à *Paradoxides* du Haut Atlas : ils en présentent certains caractères : schistosité, teinte, etc.

On ne peut que comparer les *quartzites et grès du pays des Zaïan* avec les grès du Zguit de l'anticlinorium de Khouribga-Oulmès, qui ont été eux-mêmes rapprochés depuis longtemps des grès acadiens d'El-Hank de la Meseta côtière et des « grès à *Conocoryphe* et Lingules » du Sud marocain ([9]).

Certes il manque encore la preuve paléontologique que la base des *schistes d'Asfar*, qui constituent la couverture schisteuse des quartzites, appartient à l'Ordovicien inférieur (Arenig) comme on l'a suggéré déjà ([3]), mais la découverte récente de mauvais restes de Graptolites par M. J. Destombes ouvre la voie dans ce sens. Ce n'est que plusieurs centaines

de mètres au-dessus des quartzites qu'on connaît deux niveaux fossilifères dans les schistes d'Asfar : d'abord un niveau gréseux, très détritique, qui a déjà fourni des débris de Brachiopodes et des moules internes de gros Gastéropodes, puis, au-dessus, *Aegiria* aff. *descendens* Havlidek du Caradoc supérieur ([6]). Le fait qu'on ne retrouve pas l'équivalent des quartzites du Caradoc dans cette partie orientale du Maroc central ne doit pas surprendre, car, lorsqu'ils existent, plus au Nord par exemple, dans la région de l'Aouam, ils n'ont ni la puissance, ni la continuité qu'ils présentent dans les régions plus occidentales.

Dans toute la partie méridionale du pays Zaïan, le Silurien (Gothlandien) et le Dévonien, tous deux d'ailleurs très incomplets à leur partie inférieure, ne sont représentés que dans une bande étroite qui s'étend du jbel Zrahina à Ziar ([3]); plus au Nord-Est, ces deux systèmes prennent un large développement dans ce qu'on appelait autrefois l'anticlinorium de Ziar-Azrou ([1]). Partout ailleurs, c'est le Viséen supérieur qui recouvre directement et en discordance angulaire les formations cambriennes et ordoviciennes : il constitue les vastes ennoyages des grandes plaines du pays Zaïan, mais il est parfois représenté également par de petits placages étroits au cœur même du haut massif.

Jusqu'à présent, on ne connaissait au Nord de l'Atlas qu'un seul et minime affleurement de formations précambriennes : les laves rhyolitiques du cap Mazagan. La découverte des séricitoschistes et des rhyolites du jbel Hadid, des andésites de Bou-Acila et du granite de Berreda, apporte maintenant la preuve que des formations précambriennes constituent le substratum du Paléozoïque du Maroc central. Ce sont donc des témoins du « socle africain », très septentrionaux par rapport à sa bordure.

(*) Séance du 30 avril 1962.

([1]) H. TERMIER, *Notes et M. Serv. Mines et Carte géol. Maroc.* n° 36, 1936.

([2]) PH. MORIN, *Notes Serv. géol. Maroc*, 12, 1955, p. 29.

([3]) PH. MORIN, *Notes maroc.* (Soc. Géogr. Maroc), n°s 11-12, 1959, p. 16.

([4]) PH. MORIN, *Mines et Géol.*, Rabat, n° 11, 1960, p. 31.

([5]) PH. MORIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2198.

([6]) J. DROT et PH. MORIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1837.

([7]) PH. MORIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2396.

([8]) PH. MORIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3227.

([9]) G. CHOUBERT, H. et G. TERMIER, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 16, 1947.

(Service géologique du Maroc.)

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur la structure géologique de la région de Prads, près La Javie (Basses-Alpes).* Note (*) de MM. **Michel Latreille** et **Claude Vuillermoz**, transmise par M. Léon Moret.

L'étude de la région située au Nord-Est de La Javie (Basses-Alpes) a permis de mettre en évidence l'interférence de deux phases tectoniques distinctes, la première probablement antéturonienne, la seconde d'âge alpin, se traduisant par un décollement de l'ensemble néocrétacé refoulé sur les structures infracrétacées antérieures.

Des travaux d'élèves-ingénieurs de l'E. N. S. P. M. exécutés durant l'été 1961 dans la région de Mariaud, Prads, Blégiers, au Nord-Est de La Javie conduisent à certains résultats qui modifient assez sensiblement l'idée que peuvent en donner les contours de la feuille Digne au 1/80 000e (1re et 2e éditions).

A grande échelle, cette région se trouve comprise entre le front occidental de la nappe de l'Ubaye et le chevauchement dit des « écailles de Digne ». Entre ces deux zones complexes dans lesquelles interviennent notamment d'importants décollements, l'apparente simplicité des contours dans la région envisagée créait une sorte de paradoxe que l'un de ces travaux a levé (diplôme de C. V.). L'étude a spécialement porté sur la partie située à l'Est de l'axe anticlinal liasique et jurassique aligné sur le col du Labouret, Beaujeu et, plus au Sud, le col de La Cine.

C'est dans le domaine structural qu'ont été acquis les résultats les plus nouveaux. Notons cependant la mise en évidence (en particulier au Nord-Est de Prads) d'un Albien gréso-glauconieux peu épais, daté paléontologiquement, dont l'existence avait toujours été niée antérieurement, notamment par E. Haug (*Thèse*).

Structuralement, la région a été soumise dans le temps à une tectonique multiple dont l'essentiel se traduit par l'interférence de deux directions de plissements.

La première en date, de direction Est-Nord-Est à Est suivant les structures, est orthogonale à la seconde Nord-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est. La première, accidentée d'inflexions transverses, correspond à la direction provençale, la deuxième, de direction alpine, se traduit par de longs plis couchés, généralement à cœur de Cénomanien.

La phase de plissements la plus ancienne affecte exclusivement les formations jurassiques, infracrétacées et jusqu'au Cénomanien inclus tandis que les plis de direction alpine s'adressent aux formations néocrétacées. La chose est bien visible notamment dans le secteur de Saint-Pierre-Mariaud-Saume Longe-Les Eaux Chaudes-Prads. Ainsi la structure anticlinale ouverte jusqu'aux terres noires au Nord-Est de Saint-Pierre se prolonge (de façon très complexe dans le détail) fort avant vers l'Est-Nord-Est (anticlinal du Rocher Troué) où, au Nord des Eaux Chaudes

(ravin de Bussing), réapparaît le Tithonique en voûte anticlinale très aiguë. Immédiatement à l'Est de ce point, l'extrémité orientale néocomienne de l'anticlinal se trouve oblitérée par les assises néocrétacées de direction alpine qui forment les hautes falaises de la Sèche Basse (St du Tromas du plan directeur au 1/20 000e).

Le contact qui sépare les deux ensembles est mécanique. Les formations du Turonien et du Sénonien sont en effet décollées et chevauchent ici la terminaison périclinale de la structure ancienne dont les termes de l'Albo-Aptien et du Cénomanien sont absents. Par place même le Barrémien manque et l'on a directement Turonien sur Hauterivien. Dans les cas extrêmes cela représente une absence de 300-400 m de série. On peut alors se demander s'il y a là un phénomène d'ordre uniquement tectonique ou s'il ne pourrait avoir une origine stratigraphique. Géométriquement en effet on retrouve ici un schéma qui reproduit assez fidèlement le paysage géologique du Dévoluy où les directions orthogonales de plissements sont le fait de phases antésénonienne puis alpine. La reprise de sédimentation s'y fait au Turonien supérieur sur une topographie très évoluée de plis à flancs verticaux fortement érodés.

Dans cette optique de la double orogenèse et de l'âge respectif des déformations on doit en fait constater que :

1° A grande échelle, les plis de direction provençale de la région de Prads-Saume Longe s'intègrent dans un cadre structural fort vaste qui se trouve défini non seulement par les plis du Dévoluy, mais ceux des Baronnies, de Sisteron, de Ventoux-Lure, du Luberon, etc. C'est ainsi que, faisant abstraction du chevauchement d'Esclangon (écailles de Digne), les structures de Prads se trouvent être, à l'Est, dans l'alignement exact de celles recoupées par les clues de Barles méridionales au Nord-Ouest d'Esclangon. A cette latitude d'ailleurs les plis de notre région ne sont pas les derniers vers l'Est à posséder cette direction, de semblables structures et interférences de plissements ayant été signalées naguère dans la haute vallée du Var [1].

Nous parlons ici de direction, ce qui n'implique pas automatiquement, en corollaire, l'idée d'un âge de plissement unique : l'âge des plis anciens du Dévoluy n'a rien à voir avec celui du pli de Lure. Si nous conservons l'idée d'une analogie de la région de Prads avec le Dévoluy, c'est que seules les séries anténéocrétacées se trouvent impliquées dans les plissements de direction provençale tandis que les structures alpines dans le Turonien-Sénonien ne portent pas trace d'une phase orogénique de direction autre que subméridienne. Cette remarque fait tomber l'objection qu'on pourrait faire *a priori* que, bien que la plus ancienne, la direction Est-Ouest pourrait refléter ici une phase tectonique tertiaire, antérieure à l'orogénie ultime.

2° A la différence du Dévoluy les séries néocrétacées ne reposent pas ici en discordance stratigraphique sur les structures antérieures mais par contact mécanique. Ce chevauchement (incliné et non rigoureusement

tangentiel), dont la flèche véritable est difficile à évaluer, est d'âge alpin. Certaines observations conduisent à penser qu'il a dû se faire sur une surface passablement érodée antérieurement. Il serait d'ailleurs malaisé d'expliquer la suppression de tous les termes absents par le seul écrasement mécanique. On peut donc fort bien imaginer que cette érosion, immédiatement postérieure à la première phase de plissements, a eu pour suite logique le dépôt des formations néocrétacées sur des plis déjà plus ou moins décapés de leurs séquences cénomaniennes. Entre autres arguments on peut retenir le fait qu'au lieu-dit « Le Col » (à mi-distance entre Saume Longe et les Trois Évêchés) ce sont les niveaux supérieurs de l'Albo-Aptien qui apparaissent en contact stratigraphique vraisemblable au cœur d'un anticlinal néocrétacé et non le Cénomanien comme on devrait normalement s'y attendre. Il y a, là encore, matière à confirmer l'idée émise de l'âge anténéocrétacé de la première orogénie.

Chronologiquement, le schéma serait alors le suivant : plissements antéturoniens de direction provençale accompagnés ou immédiatement suivis d'érosions; dépôt du Turonien et du Sénonien, le plus souvent en concordance (Sud de Prads), mais aussi par place sur des plis partiellement érodés; tectonique alpine avec chevauchement sur les plis orthogonaux antérieurs et réanimation de ceux-ci suivant la nouvelle direction (virgations, inflexions transverses). Cette phase est accompagnée et suivie de failles de réajustement.

Ajoutons en effet que l'anticlinal du Rocher Troué et le synclinal qui le borde au Nord (Saume Longe) subissent à leur extrémité orientale une virgation caractérisée, leur direction devient quasi Nord-Sud sous l'effet de « l'avancée tectonique » des structures alpines décollées. L'analyse détaillée de la schistosité est très suggestive de l'influence de cette deuxième tectogenèse sur les paléostructures.

En résumé, au front des recouvrements de la nappe de l'Ubaye, la région de Prads, déjà très évoluée dans une phase ancienne, s'est vue réactivée par la tectogenèse alpine dont la conséquence majeure aura été le décollement de l'ensemble néocrétacé au niveau des assises marneuses du Cénomanien (ou de l'Albo-Aptien). A dire vrai, cependant, dans l'état actuel des connaissances, il paraît difficile d'établir la part respective de la tectonique proprement alpine et d'une phase tectonique anténummulitique vraisemblable, dans les plis souples qui se dessinent dans le Néocrétacé. L'étude ultérieure de la nature du contact des termes de base du Priabonien sur leur soubassement permettra sans doute de s'en faire une idée.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) F. Héritier, J. M. Schlund et G. Verrier, *Diplômes E. N. S. P. M.*, Grenoble, 1950.

GÉOLOGIE. — *Sur l'origine de certains niveaux versicolores du Trias de la zone alpine externe.* Note de M. **Jean-Louis Tane**, transmise par M. Léon Moret.

Les niveaux versicolores verts et rouges si fréquents dans le Trias de la zone alpine externe sont généralement désignés sous le terme d'argilolites. Cette appellation semble avoir été inspirée par leur faciès, très finement cristallisé, qui rappelle beaucoup celui de formations argileuses certaines. En outre, et peut-être parce que les niveaux versicolores voisinent quelquefois avec des niveaux gypseux, c'est une origine sédimentaire lagunaire qui est habituellement invoquée pour rendre compte de leur genèse.

Cependant, plus encore qu'à des gypses, les niveaux versicolores sont souvent associés aux coulées de laves spilitiques, si fréquentes elles aussi dans le Trias de la zone alpine externe. Il n'est pas rare de rencontrer plusieurs coulées de laves superposées, chacune d'elles n'étant séparée de la suivante que par 0,20 à 0,50 m de ces produits verts et rouges. Pour cette raison, et compte tenu toujours de la finesse du grain, certains auteurs, à la suite de P. Lory, ont pensé qu'il pouvait s'agir là de cinérites [1].

Argigolites ou cinérites, telle est la question qui se pose.

Dans le but d'y répondre, J. Haudour et J. Sarrot-Reynauld [2] ont étudié la composition minéralogique de quelques niveaux versicolores prélevés dans le dôme de la Mure, d'une part dans le Trias et, d'autre part, dans le Permien. Il résulte de leur étude que sous le même faciès versicolore apparaissent trois matériaux différents :

— Les matériaux permiens qui sont riches en quartz et en minéraux micacés.

— Les matériaux triasiques, non associés aux laves, qui sont riches en dolomite et en kaolinite.

— Les matériaux triasiques associés aux laves qui sont riches en quartz et en illite.

De ces constatations, J. Haudour et J. Sarrot-Reynauld ont conclu qu'aucun des trois matériaux envisagés ne peut avoir une origine volcanique.

Cependant, si l'on étend ce point de vue aux niveaux versicolores du Pelvoux qui sont liés aux laves, on se heurte à certains faits qu'il devient très difficile d'expliquer et qui sont les suivants :

— Ces niveaux deviennent très abondants dans les secteurs particulièrement riches en laves; — on en a retrouvé à l'intérieur du Lias marin, au voisinage d'une coulée spilitique; — on en connaît dans les fosses géosynclinales où ils sont encore liés à des éruptions spilitiques.

De sorte qu'entre les observations de terrain et les premières données

de laboratoire, une certaine dysharmonie subsiste qui appelle des études complémentaires.

A cette effet quelques relevés de détail effectués récemment dans le massif du Pelvoux apportent les précisions suivantes :

— Les coulées de laves spilitiques qui sont essentiellement constituées de feldspaths albitiques sont en outre parsemées de très nombreux filonnets ou vacuoles remplis de calcite, de quartz, de chlorites et d'hématite.

Or, l'analyse aux rayons X des formations versicolores intercalées entre les coulées de cette région révèle une composition tout à fait similaire, l'hématite, les chlorites, le quartz, la calcite, apparaissent ici encore comme les constituants majeurs, largement dominants sur la phase argileuse.

Il semble donc qu'après la précipitation des cristaux d'albite, qui forment l'essentiel des coulées de laves proprement dites, l'eau résiduelle ait contenu en solution des oxydes tels que SiO_2, Al_2O_3, MgO et FeO. La précipitation de ces oxydes sous forme de quartz, calcite, chlorites, hématite et peut-être argiles se serait opérée principalement en dehors des zones riches en albite, et aurait déterminé précisément les zones versicolores vertes et rouges.

D'autre part, il est remarquable qu'à l'intérieur d'une passée versicolore, l'horizon rouge surmonte toujours l'horizon vert, ce dernier étant moins riche en hématite que le précédent, il est fort probable que cette hématite soit responsable de la couleur rouge, tandis que la couleur verte paraît imputable aux chlorites.

Pour rendre compte de cette disposition relative des horizons rouges et verts, trois hypothèses au moins se présentent :

— on peut envisager que l'oxyde de fer ait été le plus soluble de tous les oxydes considérés ici, et que, de ce fait, il se soit déposé en dernier lieu; on peut envisager également que la concentration des oxydes de fer vers le haut ait été occasionnée par l'arrivée d'une nouvelle coulée de lave; on peut envisager enfin que cette concentration ait été due au climat.

La première hypothèse s'accommode mal du fait que l'observation en lame mince des coulées proprement dites montre que l'hématite a cristallisé avant l'ensemble quartz, calcite, chlorites.

La seconde hypothèse se heurte au fait que, souvent, par dessus la dernière coulée, on trouve encore cette même répartition des parties vertes et rouges.

La troisième hypothèse reste peut-être la plus plausible, elle écarte évidemment l'idée citée plus haut d'un dépôt d'argilolites dans les lagunes, et renforce par là même l'idée que *les niveaux versicolores — tout au moins ceux qui, sur le terrain, sont liés aux laves spilitiques — ont une origine volcanique.*

(1) P. Gidon, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 31 (*le Trias*), 1954, p. 12 à 26.

(2) J. Haudour et J. Sarrot-Reynauld, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, nos 5-6, 1955, p. 89.

(*Laboratoire de Géologie-Minéralogie de la Faculté des Sciences de Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Les occurrences de la cordiérite dans la haute vallée de l'Ardèche.* Note (*) de M. **Alain Weisbrod**, transmise par M. Marcel Roubault.

Dans la haute vallée de l'Ardèche, la limite supérieure d'extension de la cordiérite est fortement discordante sur la schistosité des terrains cristallophylliens. Cette limite semble bien caractériser un niveau thermodynamique déterminé tant qu'elle se manifeste dans un ensemble chimiquement homogène (ici des anatéxites à biotite et sillimanite), mais elle reste une fonction de la composition de la roche comme le prouve la remontée brusque du front de la cordiérite au voisinage de bancs plus riches en éléments ferromagnésiens interstratifiés dans les anatéxites.

L'Ardèche, sur toute la moitié supérieure de son cours, a profondément entaillé une série de roches métamorphiques qui constituent la partie méridionale de l'arc des migmatites du Velay. Reconnue au Nord-Ouest jusqu'à la Chaise-Dieu (Haute-Loire) par F. H. Forestier ([1]), cette unité fut définie dans la deuxième édition de la feuille de Largentière par H. Longchambon [([2]), ([3])], qui l'a divisée en trois zones plus ou moins concentriques au batholite granitique du Velay (anatéxites à cordiérite, anatéxites à sillimanite et embréchites œillées parfois suivies de diadysites); cette zonéographie, qui reflèterait une évolution des conditions thermodynamiques en même temps qu'une tendance vers un équilibre minéralogique dont le granite représenterait le terme le plus évolué, fut utilisée par P. Lapadu Hargues ([4]) et plus récemment par M. Bertucat ([5]).

Les anatéxites ([6]) qui affleurent sur le flanc sud de la vallée de l'Ardèche, entre les villages de Mayres et de Barnas, sont des roches à structure franchement gneissique quoique rapidement variable dans le détail. L'orientation n'est souvent que suggérée par des passées biotitiques nuageuses, plus ou moins tourbillonnaires, par des comas et schlieren surmicacés; mais il arrive fréquemment que les phyllites, s'agençant en lits plus continus, confèrent à la roche une schistosité mieux marquée.

La présence fréquente d'enclaves interstratifiées, finement litées et riches en micas, est un des traits marquants de cette série. Les gneiss qui les constituent ([7]) se retrouvent parfois intacts, mais ils sont le plus souvent incomplètement migmatisés sous forme d'épibolites, embréchites rubanées ou anatéxites riches en débris surmicacés.

La structure générale de l'ensemble est simple : série pratiquement isoclinale, dirigée Est-Sud-Est - Ouest-Nord-Ouest, avec forts pendages vers le Sud (60 à 90°). Il faut évidemment mettre à part les plissotements synmigmatiques extrêmement confus qui caractérisent les anatéxites (encore que l'absence de telles structures puisse localement donner à la roche un véritable faciès d'embréchite) et les failles, manifestations d'une tectonique cassante tardive.

Au point de vue minéralogique, les anatéxites sont largement cristallines, parfois œillées, riches en éléments quartzo-feldspathiques. La nature des

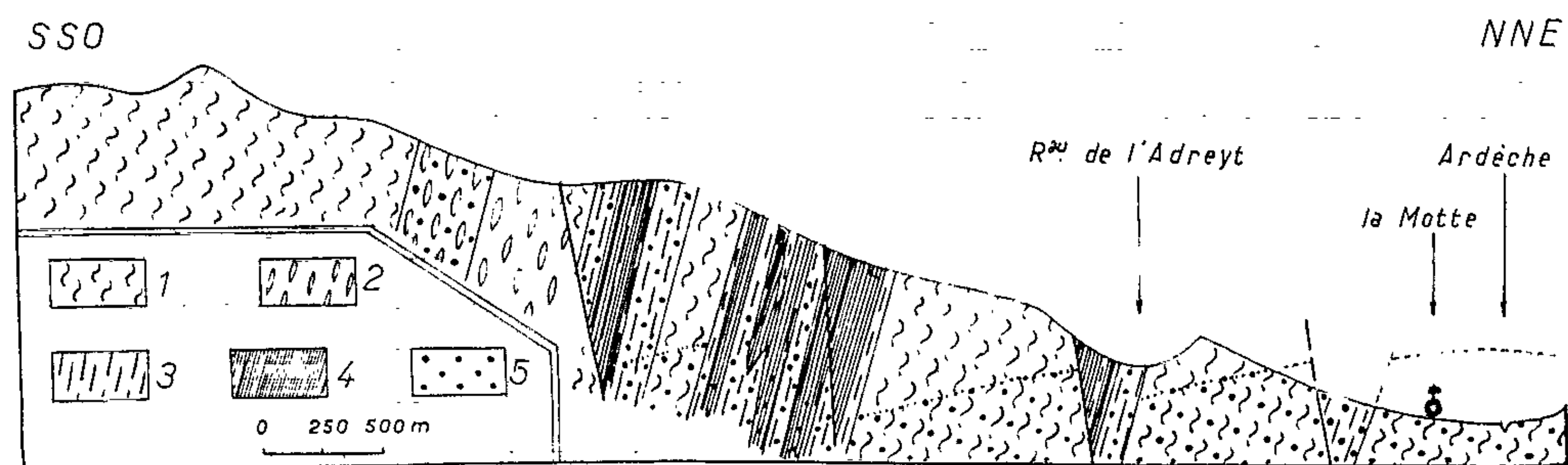
minéraux ferromagnésiens présents permet de les grouper en deux types fondamentaux :

1° *Anatéxites à sillimanite* : biotite toujours présente, souvent accompagnée de sillimanite en amas flexueux, plus rarement de grenat almandin.

2° *Anatéxites à cordiérite* : biotite toujours présente, cordiérite en amas généralement situés au cœur de petites zones granitoïdes et leucocrates qui se surimposent à la schistosité et peuvent localement l'estomper. Nous insistons sur le fait que la structure des anatéxites n'est modifiée, dans la zone à cordiérite, que par ces taches grenues qui semblent résulter d'une recristallisation partielle synchrone de l'apparition de ce minéral, et non d'une tectonique syn- ou tardimigmatique différente pour chacun des deux types de roches.

La localisation de la cordiérite se fait suivant deux types de gisements, d'importance très inégale :

1° Vaste zone à la base des anatéxites à sillimanite; la cordiérite apparaît progressivement suivant un niveau bien constant (« front de la cordiérite ») qui forme un large anticlinal à très grand rayon de courbure, pratiquement axé suivant la vallée, et qui se raccorde à l'Est, vers le village de Thueyts, à l'auréole d'anatéxites à cordiérite qui borde le granite.



Coupe à travers le flanc sud de la vallée de l'Ardèche.
1, anatéxites; 2, anatéxites riches en débris surmicacés;
3, gneiss incomplètement migmatisés; 4, gneiss non migmatisés; 5, cordiérite.

2° Bancs concordants d'épaisseur réduite (quelques centaines de mètres) dans les anatéxites à sillimanite, presque toujours au contact des enclaves gneissiques ou dans les zones riches en débris surmicacés. La cordiérite, dont l'apparition latérale est très brusque, s'y présente de façon tout à fait analogue à celle de la zone précédente, tant par son faciès et sa texture que par les modifications de structure corrélatives de sa formation. Signalons enfin que la position relative des deux types de gisements fait qu'ils peuvent parfois se recouper : aucune manifestation, aucun indice ne permet alors de déceler le « front de la cordiérite » à sa traversée des bancs cordiéritiques interstratifiés.

Conclusion. — Ces observations permettent d'adopter comme la plus probable l'hypothèse selon laquelle l'apparition de la cordiérite dans les deux zones résulterait d'un mécanisme unique. D'autre part, la discordance qui existe entre le front de la cordiérite, à peine plissé, et la schistosité des anatéxites, l'absence de différences fondamentales entre les structures synmigmatiques des anatéxites à sillimanite et des anatéxites à cordiérite, montrent que ce mécanisme est un phénomène tardif, postérieur à la migmatisation.

Il semble logique d'expliquer le front de la cordiérite en disant qu'il représente la limite du domaine thermodynamique de stabilité de ce minéral dans un matériau originel ayant approximativement la composition des anatéxites à sillimanite. La présence de bancs cordiéritiques situés au-dessus du front, peut alors être interprétée comme une remontée de cette limite dans certains lits de nature lithologique particulière. Autrement dit, il est possible de définir dans la région étudiée, deux limites d'apparition de la cordiérite correspondant à deux types de roches de composition différente.

Cet exemple montre bien que les conditions de stabilité de la cordiérite ne peuvent pas être exprimées en fonction des seules pression et température, mais dans quelle mesure la composition influe-t-elle sur ces conditions ? Ce problème semble, à l'heure actuelle, difficile à résoudre par la seule thermodynamique chimique, pour la bonne raison que les caractéristiques (chaleurs spécifiques, enthalpies et entropies « standard », variation des potentiels chimiques) des éléments entrant en réaction sont encore très mal connues; c'est encore la géologie qui, à notre avis, est susceptible, sinon d'en trouver la solution, du moins d'y apporter le plus de données constructives.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) F.-H. FORESTIER, *Thèse* (II), Clermont-Ferrand, 1961.

(2) H. LONGCHAMBON, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 846.

(3) H. LONGCHAMBON, *Carte géologique de France au 1/80 000e*, *Feuille de Largentière*, 2e éd., 1939.

(4) P. LAPADU-HARGUES, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1938.

(5) M. BERTUCAT, *Diplôme d'Études supérieures*, Clermont-Ferrand, 1956.

(6) La terminologie de Jung et Roques (1936) n'est employée dans cette Note que dans un sens descriptif.

(7) Les gneiss non migmatiques (ectinites de Jung et Roques) sont très différents des enclaves sombres surmicacées, souvent associées à des pegmatites, qu'on rencontre surtout sur l'autre versant et dont l'étude est actuellement en cours.

(Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Nancy.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Possibilité d'une expression gaussienne très approchée de la granulométrie de nombreux sédiments.* Note (*) de MM. **Marc-André Rivière** et **André Rivière**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les fractions fines et grossières des granulométries unimodales sont très fréquemment assimilables, chacune indépendamment, à une demi-distribution de Gauss par rapport à des fonctions de x de forme générale $\int ax^n dx$. Conséquences pratiques.

Les courbes cumulatives semi-logarithmiques construites en ordonnées de probabilité sont généralement très loin d'être assimilables à une droite de Galton, ce qui enlève à la méthode la signification qu'on voudrait lui donner. A l'occasion d'une tentative d'application de méthodes statistiques courantes à un problème de granulométrie, l'un de nous (M. A. Rivière) a remarqué que les deux fractions du domaine granulométrique, de part et d'autre du mode, sont, *chacune isolément*, beaucoup plus proches d'une demi-distribution de Gauss que ne le sont chacune des moitiés du domaine granulométrique, de part et d'autre de la médiane. L'application de la transformation de Galton, *séparément*, à la fraction fine et à la fraction grossière, considérées comme représentant chacune la moitié de deux distributions distinctes, permet de vérifier qu'il en est assez souvent ainsi. Les travaux antérieurs de A. Rivière ayant montré l'intérêt qu'il pouvait y avoir à faire intervenir dans l'expression des granulométries ([1]), ([2]) des expressions de la forme $\int ax^n dx$, nous avons recherché si, d'une manière générale, les fractions inférieures et supérieures des domaines granulométriques, de part et d'autre du mode $\breve{x}$, ne pouvaient être considérées comme approximativement gaussiennes par rapport à des fonctions de la variable ayant cette forme. Pour ce faire, nous utilisons un graphique en ordonnées de probabilité (*fig.* 1) dont l'origine correspond à la graduation 50 % de l'échelle de probabilité ainsi qu'au mode. La partie inférieure de l'échelle et les abscisses à gauche de l'axe des ordonnées correspondent à la fraction fine, la partie supérieure de l'échelle et les abscisses à droite de l'axe des ordonnées correspondent à la fraction grossière. On détermine sur *la courbe cumulative semi-logarithmique habituelle*, les points correspondant aux pourcentages cumulatifs figurant sur l'échelle de probabilité, le mode devant correspondre à 50 % pour la partie fine considérée comme échelonnée entre 0 et 50 % et également à 50 % pour la partie grossière considérée comme échelonnée entre 50 et 100 %, *quelles que soient les masses réelles correspondantes.* Pour chacune de ces fractions et dans des domaines respectivement compris entre m (log m étant l'abscisse du point de la courbe expérimentale correspondant à la graduation la plus faible possible de l'échelle de probabilité) et le

mode, d'autre part entre le mode et M (log M étant le point de la courbe expérimentale correspondant à la graduation la plus forte possible de l'échelle de probabilité), on détermine des longueurs proportionnelles aux écarts entre les différentes valeurs de $\int ax^n dx$ et les valeurs de ces mêmes fonctions pour le mode $\breve{x}$. On porte ces longueurs en abscisses sur les degrés correspondant de l'échelle de probabilité (*fig.* 1). La détermination de ces grandeurs s'effectue au moyen de l'abaque de courbes canoniques (*fig.* 2) publié par A. R. [1] qui donne ces valeurs en fonction d'abscisses en log x/m

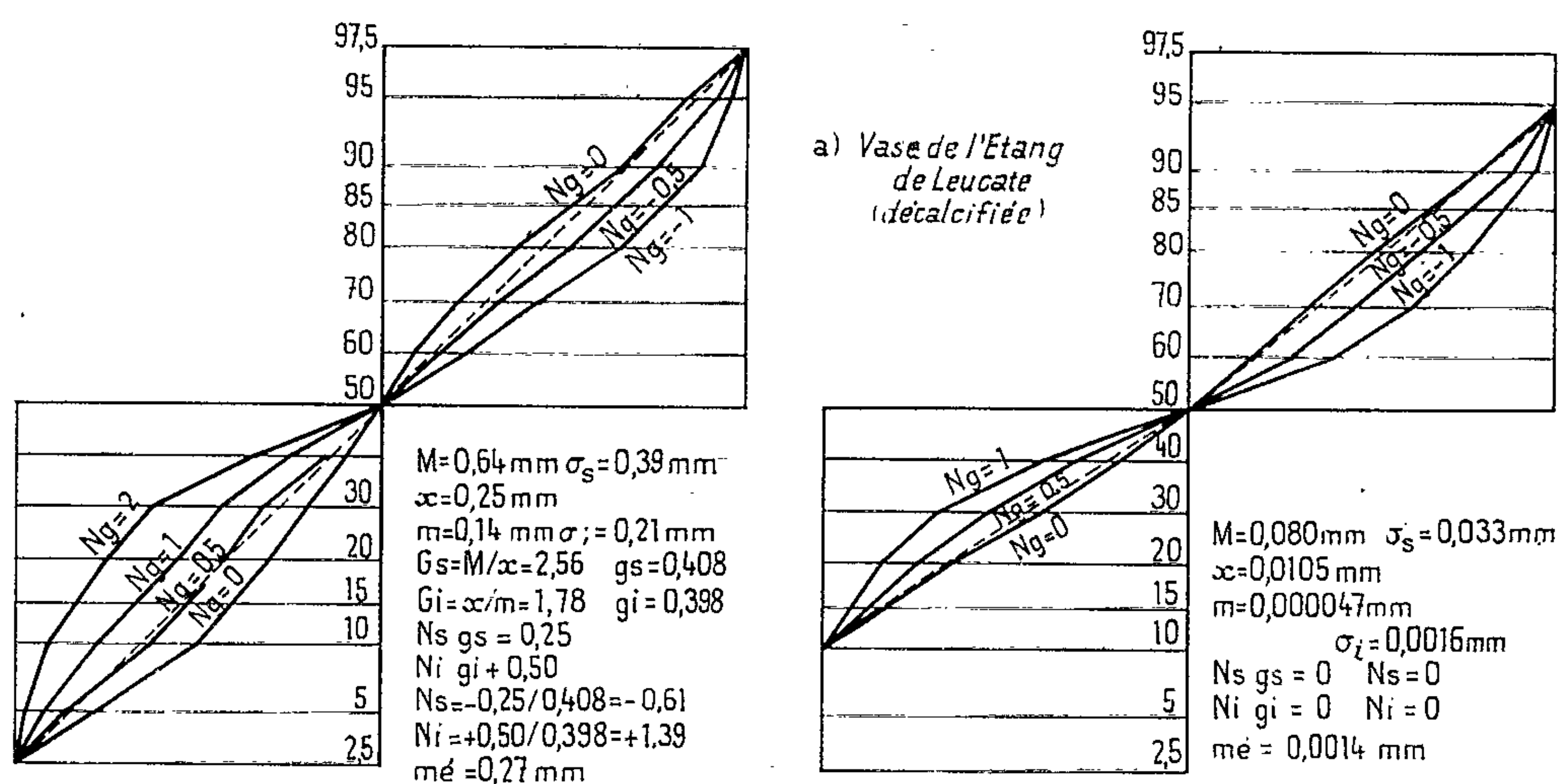


Fig. 1. — Les indices *i* et *s* caractérisent les fractions fines et grossières du domaine granulométrique. *a*, vase décalcifiée de l'étang de Leucate, les fractions fines et grossières sont également gaussiennes logarithmiques; *b*, sable littoral (Saint-Aygulf, Var), les fractions fines et grossières sont encore à peu près gaussiennes, mais vis-à-vis de fonctions différentes des dimensions de particules.

et de Ng, avec $N = n + 1$, $g = \log G$, $G = M/n$, m et N étant la plus petite et la plus grosse dimension de particules de la portion du domaine granulométrique étudiée.

La méthode est appliquée, *séparément*, aux deux domaines précédemment définis : m, $\breve{x}$ d'une part; $\breve{x}$, M d'autre part. A tout point x de l'un de ces domaines, d'abscisses $\log x$ sur la courbe expérimentale, on fait correspondre sur l'abaque un point p qui partage l'axe des abscisses dans la même proportion que le point $\log x$ partage le segment défini par $\log m$, $\log \breve{x}$ (dans le premier cas) et $\log \breve{x}$, log M (dans le second cas). Dans le premier cas, en raison des conventions faites pour la construction du graphique de probabilité, les écarts seront mesurés à partir de l'axe supérieur des abscisses (*fig.* 2), axe dont l'ordonnée sur l'abaque correspond à la valeur $\breve{x}/m$ de la variable. Dans le second cas, les écarts sont mesurés à partir de l'axe inférieur des abscisses. On les porte sur le graphique de probabilité comme il a été indiqué et l'on joint les points correspondant aux mêmes valeurs de Ng. On obtient deux faisceaux de courbes; il est extrê-

mement fréquent que, dans chacun d'eux, l'une des courbes soit voisine ou tout au moins s'écarte peu d'un segment de droite, pour une des valeurs de Ng figurant sur l'abaque ou, en interpolant, pour une valeur intermédiaire. La signification de chacun de ces résultats est que la partie correspondante du domaine granulométrique a une répartition très voisine d'une distribution de Gauss par rapport à une fonction de la variable définie par l'indice N qu'il est facile de calculer puisque g est connu.

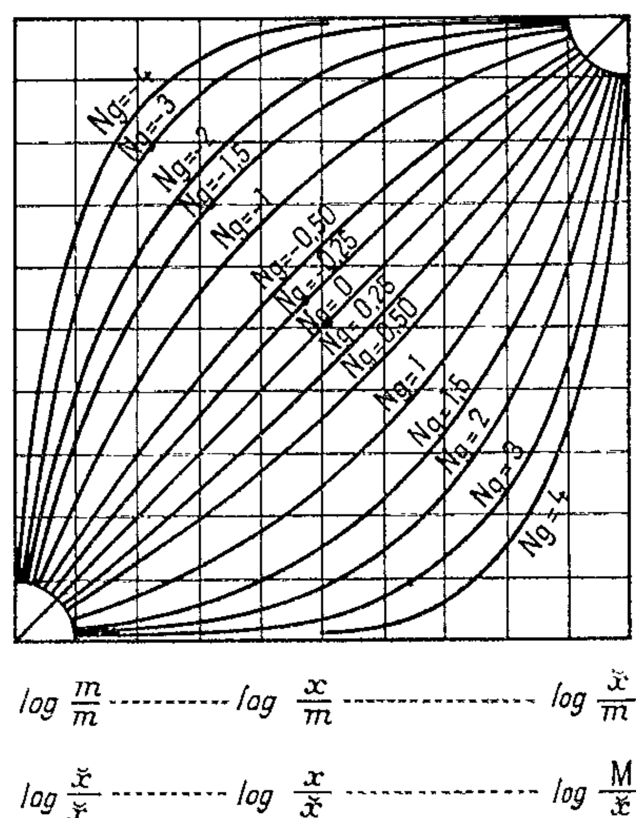


Fig. 2. — Courbes canoniques.
Utilisation pour les parties fines et grossières de la distribution.

Beaucoup de granulométries unimodales dissymétriques peuvent donc être assimilées, de part et d'autre du mode, à deux demi-distributions de Gauss. Il en résulte que les éléments les caractérisant de la manière la plus satisfaisante doivent être : le *mode*, le *rapport des masses cumulatives de part et d'autre du mode*, les *deux écarts probables rapportés au mode* (généralement différents) et l'*indice* $n = \mathrm{N} - 1$. On peut y ajouter les *doubles écarts probables déterminés d'après les pourcentages cumulatifs* dans chacun des deux domaines. Signalons enfin que la variation du mode avec le système d'abscisses utilisé, bien que parfois importante [3] ne risque pas d'entraîner d'erreurs graves lorsqu'on part des courbes cumulatives semi-logarithmiques.

Les conceptions qui viennent d'être développées justifient donc, *sous les réserves indiquées*, l'application des méthodes statistiques habituelles aux problèmes de granulométrie des sédiments.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) A. Rivière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2, 1952, p. 155.

(2) A. Rivière, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1389.

(3) A. Rivière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2, 1952, p. 148.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Orsay, Seine-et-Oise.*)

AÉRONOMIE. — *Influence des marées lunaires sur l'émission de la raie verte 5 577 Å de l'oxygène.* Note (*) de Mme **JEANNINE GLAUME**, transmise par M. Jean Coulomb.

Depuis les travaux d'Appleton et Weekes [1] on sait que les marées lunaires provoquent des variations de hauteur de la couche E ionosphérique. L'amplitude de variation de h'_E peut être représentée par :

$$0{,}93 \sin(2t' + 112^\circ) \text{ km} \qquad (t' \text{ angle horaire de la Lune}).$$

La raie verte 5 577 Å de l'oxygène étant émise vers 100 km (à la hauteur de la couche E) on peut penser que les marées lunaires pourraient être détectées puisque des variations d'altitude de la couche émissive, et par suite de pression, pourraient entraîner des variations d'intensité.

Ludwik Liszka [2] a trouvé, d'après des observations déjà anciennes, une corrélation entre l'heure du maximum d'intensité et la phase de la Lune. Un graphique représentant l'heure T. U. de ce maximum, pour les nuits observées en totalité à l'Observatoire de Haute Provence et présentant un seul maximum, montre en fonction de la phase de la Lune, une grande dispersion des points. Le coefficient de corrélation trouvé est très petit : $r = 0{,}148$. Cette méthode n'est donc pas efficace pour déceler un effet possible des marées lunaires sur l'émission de la raie verte.

Takesi Nagata, Takao Thomatsu et Eisuke Kaneda [3] ont étudié la variation d'intensité de la raie verte avec le temps lunaire.

Pour eux, la raie verte 5 577 Å de l'oxygène qui correspond à la transition interdite $^1S - {}^1D$ serait émise d'après le mécanisme de Chapman [4] par choc triple :



$$O + O + O \rightarrow O_2 + O(^1S),$$

l'atome d'oxygène excité ^1S revenant à l'état ^1D en émettant la raie 5 577 Å. L'intensité de la raie verte serait alors proportionnelle au cube de la densité. Des variations de pression devraient entraîner des variations de la densité. Les marées lunaires produisant des variations de pression, il devrait être possible de mettre en évidence des variations d'intensité de la raie verte avec le temps lunaire.

Pour les mois d'hiver et l'ensemble de plusieurs stations pendant l'Année Géophysique, les auteurs japonais obtiennent pour la composante semi-diurne due à l'effet lunaire :

$$J(5\,577, t) = 270 + 9{,}1 \sin(2t - 81^\circ) \text{ rayleighs.}$$

Les variations d'intensité s'expliquent par une variation d'altitude de 0,13 à 0,18 km, beaucoup plus petite que celle de la couche E. Le désac-

cord pourrait, d'après eux, s'expliquer par des effets de marée différents sur les atomes neutres et sur les électrons.

Les observations faites à l'Observatoire de Haute Provence ont été analysées en utilisant d'abord uniquement les mois d'hiver puis toutes les saisons. Les observations qui s'étendent sur huit années complètes ont été divisées en trois groupes d'après la phase dans le cycle solaire. Les intensités sont classées par tranches d'heures lunaires. Les moyennes brutes par heure lunaire ainsi obtenues ne peuvent donner un résultat tout à fait satisfaisant, car il existe un couplage entre le temps lunaire et le temps solaire, couplage qui provient du fait que les observations ne sont effectuées qu'en l'absence de lune.

Soient θ le temps lunaire, t le temps T. U., $n(t, \theta)$ le nombre d'observations correspondant aux temps t et θ. S'il n'existait pas de variation vraie d'intensité avec θ, mais seulement une variation $I(t)$ avec le T. U. on obtiendrait une variation fictive de l'intensité moyenne en fonction du temps lunaire :

$$Y(\theta) = \frac{\int I(t)\, n(t, \theta)\, dt}{\int n(t, \theta)\, dt}.$$

Si la statistique donne une variation $J(\theta)$ de 5 577 Å avec θ, pour éliminer l'effet de couplage t, θ nous corrigerons la variation en considérant la quantité $\Omega(\theta) = J(\theta)/Y(\theta)$ qui se réduirait à une constante dans le cas où la variation avec θ ne serait pas réelle.

La statistique a été faite en employant non pas les intensités mais les logarithmes des intensités. En effet, cette méthode permet de donner la même importance aux faibles intensités qu'aux fortes et de comparer directement les diverses saisons entre elles. De plus la variation de densité avec l'altitude étant exponentielle, si l'intensité de 5 577 Å est proportionnelle au cube de la densité et si les variations d'intensité proviennent de variation d'altitude de la couche émissive, la représentation par le logarithme de l'intensité a un sens physique.

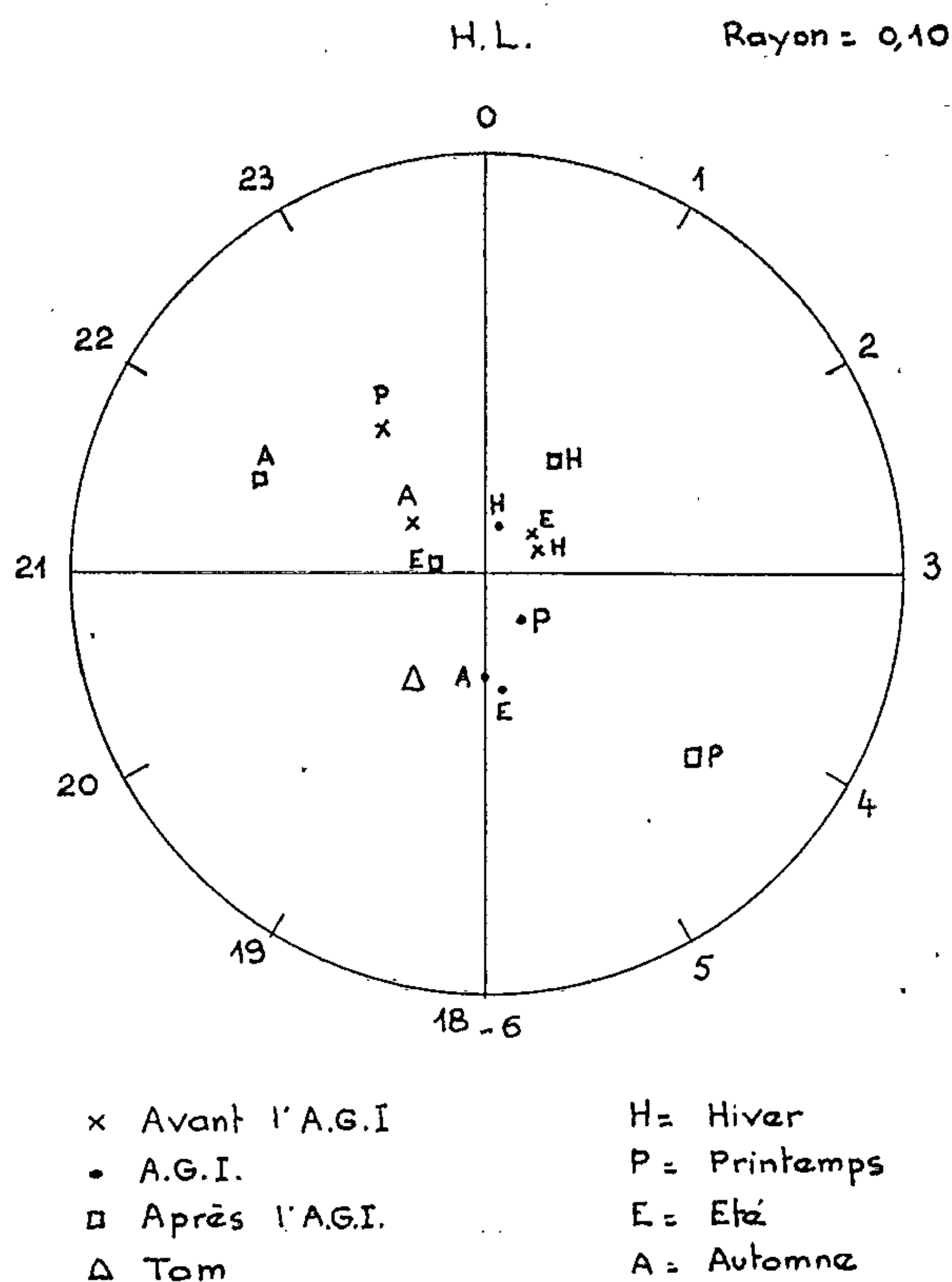
Les observations faites à la station de Tamanrasset ont été traitées de la même façon mais l'étude ne porte que sur les mois d'été. En effet, pendant la plus grande partie de l'année, outre l'émission habituelle de basse altitude une partie de la raie verte est émise dans une couche beaucoup plus élevée, l'arc intertropical ([5]); ce phénomène supplémentaire ne permet pas une discussion simple des résultats à cette station.

Les résultats obtenus pour les mois d'hiver à l'Observatoire de Haute Provence se rapprochent des résultats des auteurs japonais (variation régulière avec minimum vers 1 h lunaire), par contre la variation est différente pour les autres saisons. L'amplitude de la variation change d'une façon appréciable, mais c'est la phase qui diffère le plus. La série

d'été de Tamanrasset s'apparente à la série correspondante de l'Observatoire de Haute Provence.

L'ensemble des résultats est résumé sur le cadran harmonique où chaque point représente l'amplitude et la phase de la variation pour une série d'observations. Celui-ci ne montre aucune régularité dans la variation de la phase ni avec les saisons ni avec le cycle solaire. Les points sont répartis pratiquement au hasard.

On ne peut donc affirmer que les marées lunaires exercent une influence sur l'émission de la raie verte; si de tels effets existent, ils sont masqués par des variations aléatoires trop importantes.



(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) E. V. APPLETON et K. WEEKES, *Proc. Roy. Soc.*, A, 171, 1939, p. 171.

(2) L. LISZKA, *Acta Physica Polonica*, 15, 1956, p. 305.

(3) T. NAGATA, T. TOHMATSU et E. KANEDA, Travail à l'impression dont nous avons eu connaissance par une communication de M. Huruhata.

(4) S. CHAPMAN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 132, 1931, p. 353.

(5) D. BARBIER et J. GLAUME, *Ann. Géoph.*, 16, 1960, p. 319.

AÉRONOMIE. — *Sur une aurore polaire d'un type nouveau.*
Note (*) de M. **Gilbert Weill**, transmise par M. Jean Coulomb.

B. P. Sandford [(1), (2)], utilisant des mesures spectrographiques de la lumière du ciel nocturne effectuées en 1959 et 1960 en des stations de haute latitude, a pu récemment mettre en évidence un phénomène que sa couleur et sa morphologie rendaient peu perceptible aux observateurs humains : il s'agit d'un renforcement très important de l'émission des bandes du premier système négatif de N_2^+, et peut-être d'autres radiations caractéristiques de l'aurore polaire, associé, par sa répartition géographique et par sa variation dans le temps, aux fortes absorptions ionosphériques (P. C. A.) consécutives à certaines éruptions chromosphériques solaires suivies d'orages de bruit radioélectrique de type IV [(3) à (9)].

Nous avons recherché des effets de ce type sur les enregistrements photométriques des radiations aurorales obtenus à la station Dumont d'Urville (coordonnées géographiques : 66°40′ S-140°01′ E; coordonnées géomagnétiques : 75,6° S-230,8° E), à l'occasion de l'Année Géophysique Internationale, en 1957 (l'auteur et J. Daguillon) et 1958 (J. Delannoy et Ph. Jeulin). Ces mesures et leur étalonnage ont été brièvement décrits (10). Rappelons que les observations étaient effectuées autour de l'horizon, à la distance zénithale de 80°, à l'aide d'un photomètre Barbier-Baillet type III. Les radiations, isolées par des filtres interférentiels, étaient 3 914, 5 577 et 6 300 Å. Les filtres principaux étaient 3 914 et 6 300 Å en 1957 et 1958, respectivement. Des mesures avec des filtres « non principaux » n'étaient effectuées que quelques fois par nuit, au gré de l'observateur. Les intensités absolues sont exprimées, dans la suite de cette Note, en Kilorayleighs. Elles se rapportent à une moyenne autour de l'horizon, et à une colonne inclinée.

Les observations du 13 septembre 1957 peuvent se résumer comme suit :

a. L'intensité de la radiation 3 914 Å (< 25 Kr) est plus forte qu'au cours des plus fortes aurores visibles de l'année 1957, et 15 fois plus grande que l'intensité brute observée habituellement en l'absence d'aurore, compte non tenu des radiations parasites (stellaire), continuum, etc.) (*fig.*).

b. Les raies interdites de l'oxygène à 5 577 et 6 300 Å ne sont pratiquement pas renforcées par rapport à leurs valeurs usuelles.

c. Le tour d'horizon ne montre aucune structure fine de rayonnement 3 914.

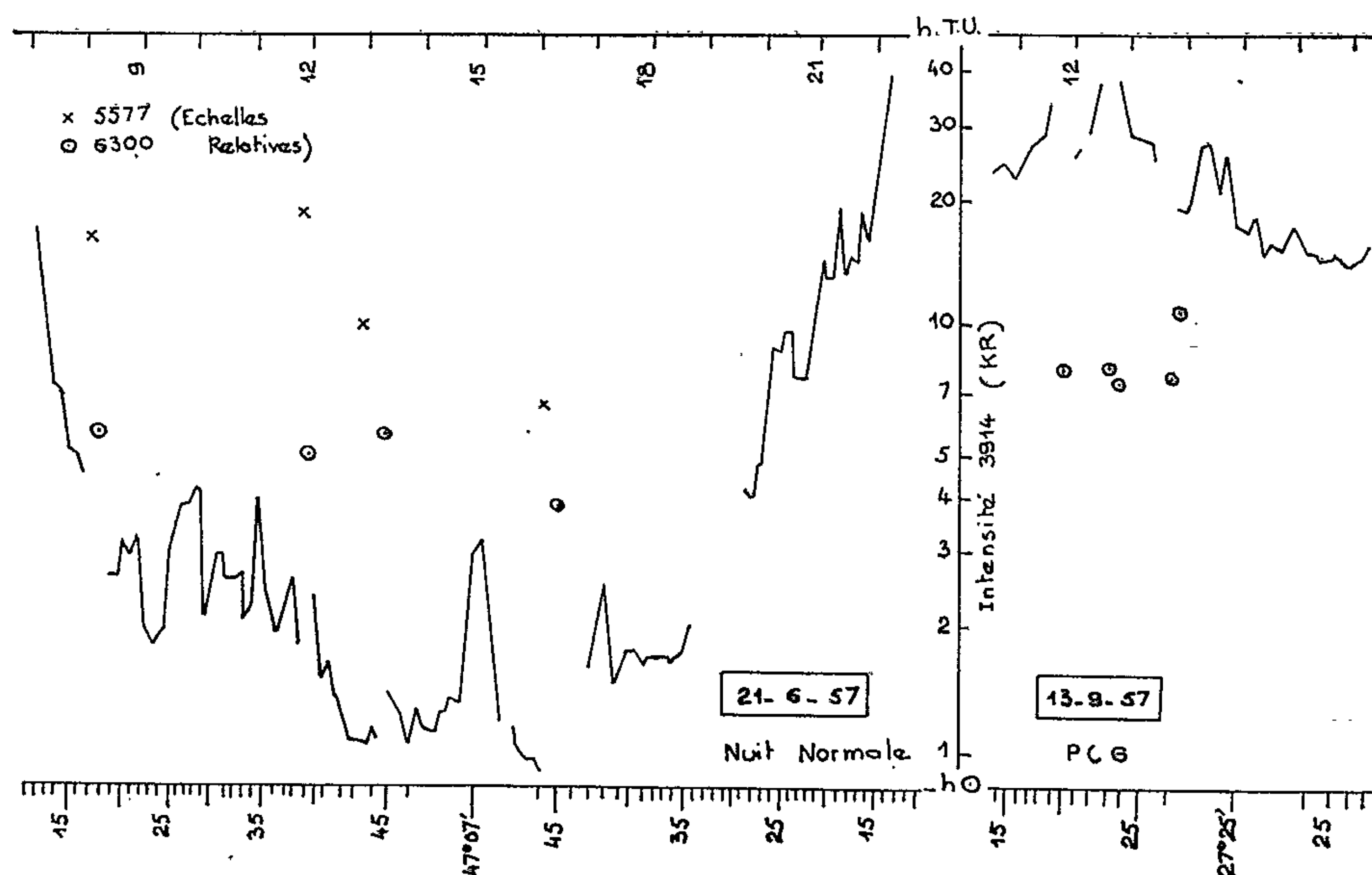
d. En corrélation avec *b* et *c*, les observations visuelles n'indiquent qu'une faible aurore visible. Ainsi, de 12 h 30 à 13 h 30, l'observateur note : « Horizon Sud assez lumineux », puis : « Rien » (pas d'aurore), alors qu'à la même heure, l'intensité de la radiation 3 914 Å dépasse 30 Kr en direction du Sud.

e. L'évolution de l'intensité dans le temps est relativement lente. Elle se fait sur des périodes de l'ordre d'une journée, alors que l'aurore dans ces régions varie beaucoup plus rapidement.

f. L'intensité n'est pas commandée par l'azimut et la dépression du soleil sous l'horizon, et ne peut donc être interprétée comme un phénomène crépusculaire.

g. L'intensité est plus grande dans la zone Sud que dans la zone Nord du ciel, à l'inverse de presque toutes les aurores usuelles.

h. On constate la présence d'un black-out ionosphérique local.



Après son maximum de plus de 25 Kr le 13 septembre 1957 vers 13 h T.U., l'intensité de la bande 3 914 reprend en quelques jours une valeur plus normale, puis présente un nouveau maximum le 22 septembre.

Les intensités moyennes à minuit solaire local sont :

Date (sept.)	13.	14.	15.	17.	18.	22.	23.	24.	27.
Intensité (Kr)	17,3	2,8	3,2	2,2	2,3	16,3	12,5	2,3	1,8

La similitude de ce que nous venons de décrire avec les phénomènes observés par Sandford nous ayant semblé tout à fait claire, nous avons cherché, parmi les mesures photométriques dépouillées, si d'autres nuits

d'observation ne présentaient pas des caractéristiques semblables. Nous avons d'abord retenu les dates suivantes :

	1957.				1958.	
Date	8 mai.	23 au 25 juin.	13 sept.	22 sept.	26 mars.	8 juillet.
Maximum de 3914	5	4 à 10	24	22	10	45
Zone géographique du maximum	Variable	En général Sud	Sud	Sud	Sud	Sud
Autres radiations (O I).	Non observées	Non renforcées	Non r.	Non r.	Non r.	r. (Nord)
Conclusion	Douteux	Retenu	Ret.	Ret.	Ret.	Ret.

Si l'on consulte la liste des phénomènes d'absorption inonosphérique polaire (P. C. A.) établie par Reid et Leinbach ([7]), l'on constate que les dates que nous avions retenues, sauf la première, coïncident avec une période de P. C. A., et nous n'avons, par ailleurs, aucun exemple de P. C. A. non associé à un renforcement des bandes de N_2^+ IN.

En résumé, il y a tout lieu de penser que chaque P. C. A. est associé à des renforcements importants et sélectifs des bandes du premier système négatif de N_2^+ au centre des deux calottes aurorales. Nous suggérons de désigner le phénomène sous le nom de « luminescence de la calotte polaire », ou sous les initiales de « P. C. G. » (Polar Cap Glow).

M. H. Rees ([11]) et d'autres auteurs ont montré que le rapport des intensités 3 914/5 577 était pratiquement constant pour une grande variété d'aurores non éclairées par le Soleil et pour une grande gamme d'intensités

Les P. C. G., comme les aurores éclairées par le Soleil, font exception à cette loi de proportionnalité. L'explication la plus plausible, dans le cas des P. C. G., est la désexcitation par chocs qui inhibe l'émission des raies interdites de l'oxygène, et fournit un argument supplémentaire à l'hypothèse d'une basse altitude (50 à 90 km) du phénomène.

(*) Séance du 30 avril 1962.

([1]) B. P. SANDFORD, *Nature*, 190, 1961, p. 245.
([2]) B. P. SANDFORD, *Arctic Institute of North America*, Res. Pap. n° 18, 1961.
([3]) H. LEINBACH et G. C. REID, *Phys. Rev. Lett.*, 2, n° 2, 1959, p. 1522.
([4]) Y. AVIGNON et M. PICK GUTMANN, *Comptes rendus* 249, 1959, p. 2276.
([5]) G. E. HILL, *J. G. R.*, 65, 1960, p. 3183.
([6]) T. OBAYASHI, *Ann. Géoph.*, 17, 1961, p. 292.
([7]) H. LEINBACH et G. C. REID, *J. G. R.*, 64, 1959, p. 1801.
([8]) D. K. BAILEY, *J. G. R.*, 62, 1957, p. 431.
([9]) T. KELSALL, *J. G. R.*, 66, 1961, p. 4047.
([10]) G. WEILL, *Ann. Géoph.*, 16, 1960, p. 223.
([11]) M. H. REES, *J. Atm. and Terr. Physics*, 14, 1959, p. 325.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

MICROPALÉONTOLOGIE DES MÉTÉORITES. — *Remarques critiques sur la présence supposée de microorganismes d'origine extra-terrestre dans des météorites.* Note (*) de M. **Georges Deflandre**, présentée par M. Jean Piveteau.

Claus et Nagy ont décrit des corps organisés microscopiques provenant de météorites pierreuses. Ils ont créé pour eux une systématique particulière car ils les croient d'origine extra-terrestre. L'examen critique de plusieurs de leurs préparations, faites par écrasement, contredit cette opinion. Seules des méthodes rigoureuses appliquées à la confection de lames minces pourraient démontrer l'existence de manifestations vitales extra-terrestres.

Le problème général de la présence sur notre planète d'organismes ou d'éléments organisés d'origine astrale (impliquant donc l'existence de manifestations vitales extra-terrestres) ne sera point abordé ici dans son principe. Cette Note vise seulement à exposer une opinion motivée sur de récentes publications, desquelles on pourrait tirer des conclusions pour le moins prématurées.

G. Claus et B. Nagy [1] ont annoncé la découverte dans deux météorites pierreuses (Orgueil, France 1864, et Ivuna, Afrique Centrale, 1938) d'éléments organisés qu'ils ont décrits et qui, selon eux, « peuvent être des microfossiles indigènes des météorites » (*loc. cit.* p. 596).

Les plus typiques de ces microorganismes m'ont été soumis, en décembre 1961, par G. Claus, à qui j'ai exprimé les plus expresses réserves quant à leur nature et quant à leur origine. Cet auteur a eu l'obligeance de m'adresser par la suite une belle série de microphotographies, la plupart en couleurs, montrant des types nouveaux, non mentionnés dans la Note de 1961.

Il ne m'est pas apparu urgent de publier une critique de ces résultats, obtenus par des méthodes peu sûres, au moins en partie, méthodes techniquement très inférieures à celle utilisée par Pasteur lorsqu'il avait abordé le même problème, il est vrai sous un angle différent [2].

Deux nouvelles Notes de G. Claus et B. Nagy [[3], [4]] me contraignent à renoncer à mon attitude expectative. L'une [3] concerne d'éventuelles modifications du *Code international de la Nomenclature botanique*, dans lequel « il n'y a pas de clause pour nommer des taxons extra-terrestres ». Dans l'autre, les auteurs appliquant leur propre solution à ce problème, décrivent neuf nouveaux genres monotypiques, explicitement considérés comme des vestiges microscopiques originellement logés dans les météorites et arbitrairement classés dans le règne végétal. Ce sont : 1. *Apollinarisphæra meteoricola*; 3. *Stemmatopila uniporata*; 3. *Discacerra sulcata*; 4. *Apophoreta æthrodescensa*; 5. *Ancilicula vetusta*; 6. *Dactyliotheca dædale*; 7. *Daidaphore berzelii*; 8. *Siderolappa lapillata*; 9. *Oscenosceva proavita*, tous nov. gen. nov. sp.

Plusieurs questions se posent :

A. Ces résultats sont-ils vrais ou vraisemblables?

B. Que valent les méthodes qui les ont donnés?

C. Par quelles méthodes obtiendrait-on des résultats probants?

A. L'opinion que je vais exprimer repose : 1° sur l'examen direct que j'ai fait de plusieurs spécimens placés sous mon microscope par G. Claus et sur l'exploration de plusieurs de ses préparations en lames minces d'un échantillon d'Orgueil; 2° sur l'étude attentive des 37 microphotographies mentionnées plus haut; 3° sur l'expérience acquise au cours de trente années de recherches sur les vestiges d'êtres organisés microscopiques conservés à l'état de matière organique ou de matière minérale (silice ou calcaire) dans des roches terrestres de tous âges, du Précambrien au Quaternaire.

Dans aucune des lames minces d'Orgueil examinées, je n'ai pu reconnaître un seul vestige organisé, soit organique, soit minéral. Cependant, plusieurs des microphotographies reçues m'incitent à souhaiter un nouvel examen direct de lames minces.

De ses « éléments organisés », G. Claus n'a pu me montrer que les types 1, 2 et 5 (1961, *loc. cit.*, *fig.* 1 à 4), tous dans des préparations obtenues par écrasement de la roche, étalement sur lame et éventuellement coloration. Dans les types 1 et 2, j'ai immédiatement reconnu soit des artifices soit des contaminations. Une démonstration détaillée est superflue : tout micrographe expérimenté a pu voir des structures analogues, indéterminables, ou attribuables à des microspores de cryptogames, déjà connues ou non. Les microphotographies relatives à ces types (ainsi qu'au type 4) renforcent mon opinion. Les taxons ci-dessus (1 à 4 et 6) ne sont donc pas à retenir. Quant au type 5, sa morphologie (symétrie ternaire), est *grosso modo*, celle de nombreux grains de pollen et spores actuels. Même si ce type n'a pas encore été décrit dans la flore terrestre, cela n'a pas de signification : grains de pollen et spores d'une foule de plantes nous sont encore totalement inconnus! Ce type (taxon 7) n'est pas, pour moi, d'origine extra-terrestre et je considère également comme artifices ou contaminations les types désignés par les taxons 5, 8 et 9.

En conclusion, l'origine extra-terrestre des éléments organisés trouvés dans les préparations faites par écrasement de fragments de météorites est à mon avis invraisemblable. Tous les taxons créés pour eux sont à exclure. L'inexpérience des descripteurs est manifeste dans certaines diagnoses.

B. G. Claus et B. Nagy n'ont disposé que de petits fragments détachés, sans précautions particulières, des météorites : quelques grammes de la météorite Orgueil, m'a dit G. Claus. Écrasement de la roche, éventuel traitement par H F, lavage, inclusion dans la glycérine, ou dans la gélatine, éventuelles colorations, autant d'opérations durant lesquelles il est presque impossible d'éviter les contaminations. Les auteurs (1961, p. 594,

table I) ont reconnu des bactéries, des algues etc., mais ont considéré les autres corpuscules organisés comme extra-terrestres. Seules leurs lames minces auraient pu, à mon sens, être prises en considération. *Mais les organismes décrits n'en proviennent point.*

C. M. Jean Orcel, que j'ai consulté, pense que les conditions de récolte, de transport, de conservation dans les musées, de fragmentation des météorites en vue d'en faire don à des musées correspondants, sont telles que toutes les contaminations sont possibles. Ceci jetterait même un doute sur les résultats d'analyses chimiques ayant conclu à la présence de matière organique.

Seuls des prélèvements dans la masse interne des météorites, suivis de la confection de lames minces, le tout effectué selon des méthodes d'une grande rigueur, permettront de donner une réponse indubitable à cette grande question : les météorites contiennent-elles des preuves de l'existence d'êtres organisés extra-terrestres?

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) *Nature*, 192, 1961, p. 594-596, 6 figures.

(2) Sur ce point, des indications peu citées m'ont été fournies par M. Jean Orcel.

(3) *Taxon*, 11, 1962 (sous presse).

(4) *Phycol. Soc. Amer.*, News Bull., 15, 1962, p. 15-19, 9 figures.

(Laboratoire de Micropaléontologie de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude de la microsporogenèse des gymnospermes.* Note de Mme **Raymonde Auger-Barreau**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Les constituants cytoplasmiques des éléments reproducteurs mâles des Gymnospermes évoluent, durant la microsporogenèse, selon un plan général comparable, chez toutes les espèces examinées. Les éléments du plastidome, d'abord de taille réduite, augmentent de taille au fur et à mesure de l'amylogenèse et persistent à tous les stades.

Le pollen des Gymnospermes a donné lieu à de nombreux travaux où ont été étudiés le mécanisme des divisions réductrices, les phénomènes cytologiques de la germination et de la fécondation. L'étude de l'évolution du vacuome, du chondriome et du plastidome au cours de la microsporogenèse, n'a été abordée, jusqu'à maintenant, que d'une façon incomplète et fragmentaire et chez quelques espèces seulement.

Au début de ce siècle, à l'occasion de l'étude nucléaire de la microsporogenèse, Coker ([1]), Lawson ([2]), Ottley ([3]) et Nichols ([4]) ont décrit des réserves amylacées dans les microspores de quelques espèces. En 1923, P. Dangeard ([5]) étudie, le premier, les constituants cytoplasmiques des grains de pollen par l'observation vitale. Les premières recherches sur le chondriome à l'aide des méthodes de fixations mitochondriales, ont été abordées par Devisé ([6]) et Prosina ([7]) en 1922 et 1928 sur deux espèces de *Larix*. En 1932, par la même méthode, Py ([8]) étudie la microsporogenèse de *Gingko biloba* dès le stade des cellules primordiales; plus récemment Favre-Duchartre (1956 et 1957) ([9]) fait état dans la même espèce ainsi que pour *Cephalotaxus drupacea* de réserves amylacées dans les microspores.

Après avoir comparé, aux différents stades de la microsporogenèse, les résultats obtenus par les méthodes mitochondriales de fixation et coloration et ceux que permettent l'observation *in vivo*, nous avons été amenée à choisir cette seconde méthode d'investigation. Par cette technique, en effet, les plastes observés ne subissent aucune modification dans leur morphologie et dans leurs dimensions; leur étude est d'autant plus facile qu'ils atteignent souvent une taille supérieure à 2 μ. Nos observations ont été complétées par l'action d'une solution iodo-iodurée appropriée.

Nous nous sommes proposé d'étudier le chondriome, le plastidome et les réserves amylacées au cours des différents stades de la microsporogenèse chez les espèces suivantes : *Ginkgo biloba* L., *Pinus maritima* Poir., *Taxodium distichum* L. C. Rich., *Sequoia sempervirens* Endl., *Cryptomeria japonica* (L.) Don., *Biota orientalis* L., *Juniperus communis* L., *Cupressus macrocarpa* Gordon., *Cephalotaxus drupacea* Sieb et Zucc. et *Taxus baccata* L.

Les stades successifs du développement : cellules primordiales, cellules mères des microspores, dyades, tétrades et microspores se déroulent à des époques variables selon l'espèce considérée [10] mais les constituants cellulaires des éléments reproducteurs mâles suivent un processus évolutif commun à toutes les espèces n'admettant que de légères variations auxquelles nous consacrerons un travail ultérieur.

Il est possible d'observer, au niveau des cellules primordiales, un cytoplasme vacuolisé présentant de nombreux granules réfringents vraisemblablement constitués par le chondriome et le plastidome sans que le microscope optique permette de distinguer les chondriosomes des proplastes. Dans les cellules-mères qui sont encore disposées en massif on retrouve les mêmes constituants. A un stade plus évolué on observe certains granules de dimensions légèrement supérieures à d'autres et que nous considérons comme étant des plastes bien qu'ils ne soient pas encore amylifères. Enfin l'examen des cellules mères évoluées et indépendantes les unes des autres fait assister au début puis à la progression de l'amylogenèse; cette dernière est synchrone de l'accroissement des plastes. L'amidon revêt des aspects variables selon les stades et les espèces considérés; il est, le plus souvent, sous la forme de bâtonnets et de granules de taille de plus en plus importante. A l'approche de la méiose, les cellules mères et leur noyaux s'accroissent simultanément : de nombreux chondriosomes accompagnent les plastes lenticulaires et les réserves amylacées se sont accrues d'une façon importante [11].

Au cours de la méiose (les cloisonnements de type successif étant les plus fréquents), le plastidome est toujours constitué de nombreux et volumineux amyloplastes tandis que les chondriosomes persistent à côté d'eux. Ces mêmes éléments se retrouvent aux stades des dyades et des tétrades. Dans la suite du développement, les microspores issues des tétrades se séparent et augmentent de taille tout en conservant les mêmes éléments, les réserves amylacées étant toujours abondantes.

Chez quelques espèces nous avons observé des variations dans le processus de l'amylogenèse. L'étude des réserves amylacées, à divers stades, démontre que l'amidon peut être absent dans certaines lignées de cellules au sein d'un même sac pollinique : il peut exister des tétrades présentant des amyloplastes alors que d'autres en sont dépourvues, le plastidome étant représenté par des organites de taille plus petite. Cette constitution variable, observée dès le stade cellule-mères évoluées, se retrouve ultérieurement lorsque les microspores sont individualisées.

Le pollen de certaines espèces de Gymnospermes est émis à l'état de microspores. Dans ce cas, au moment de l'anthèse, les réserves amylacées tendent le plus souvent à disparaître. Dans d'autres espèces, où les microspores subissent des divisions conduisant au stade bicellulaire ou pluricellulaire avant d'être disséminées, les amyloplastes persistent un certain temps dans la cellule végétative; ils n'existent qu'exceptionnellement dans

la cellule génératrice. D'une manière générale, au moment de l'anthèse, et en dehors de rares exceptions, l'amidon a totalement régressé tandis que les plastes demeurent présents.

En résumé, au cours des différentes étapes de la microsporogenèse des Gymnospermes, le plastidome se différencie à partir d'éléments granuleux, indistincts des chondriosomes en microscopie optique. L'étude de l'appareil plastidaire dont nous avons suivi l'évolution sur matériel vivant, a été facilitée par la mise en évidence d'une amylogenèse importante, dont nous avons indiqué les variations possibles. Selon les observations qui ont été rapportées dans cette Note, les plastes, éléments essentiels du cytoplasme, sont donc présents à tous les stades évolutifs de la microsporogenèse des Gymnospermes.

(1) W. C. COKER, *Bot. Gaz.*, 33, 1902, p. 89-107; 36, 1903, p. 1-27 et 114-140; 38, 1904, p. 206-213.

(2) A. A. LAWSON, *Ann. Bot.*, 18, 1904, p. 1-18 et 417-444; 21, 1907, p. 1-23.

(3) A. M. OTTLEY, *Bot. Gaz.*, 48, 1909, p. 31-46.

(4) G. E. NICHOLS, *Beih. Bot. Centralbl.*, 25, 1910, 201-241.

(5) P. DANGEARD, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 915; *Thèse ès sciences naturelles*, Paris, 1923.

(6) R. DEVISE, *La Cellule*, 32, 1921, p. 247-309.

(7) M. N. PROSINA, *Z. wiss. Biol.*, 7, 1928, p. 114-134.

(8) G. PY, *Rev. gén. Bot.*, 44, 1932, p. 316-512.

(9) M. FAVRE-DUCHARTRE, *Rev. Cytol. et Biol. végét.*, 17, 1956, p. 1-218; 18, 1957, p. 305-343.

(10) Ainsi à titre d'exemple, les cellules primordiales de *Pinus maritima* se forment en octobre et l'anthèse a lieu en avril, tandis que le développement de l'appareil reproducteur mâle de *Biota orientalis* se déroule de novembre à février.

(11) Chez *Pinus maritima* les plastes dont la taille primitive est inférieure à 1 μ ont atteint un diamètre de 2 μ lorsque les cellules mères des microspores subissent les divisions réductrices.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Cucurbitacées. Développement de l'embryon chez le* Cyclanthera explodens *Naud.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

Les *Cyclanthera* appartiennent, comme les autres Cucurbitacées, à la famille embryogénique du *Myosurus minimus*. Par leurs tétrades en A_1 et leurs suspenseurs massifs, ils se rapprochent particulièrement des *Sicyos* avec lesquels ils ont en commun certains caractères de leur androcée.

Les Cyclanthérées sont, parmi les Cucurbitacées, la tribu la plus originale par leur androsée monadelphe, formant une colonne terminée par un disque qui porte des anthères adnées transversalement et dont les sacs confluent en un anneau pollinifère. On ne sait actuellement rien de leur embryogénie. Aussi nous sommes-nous attaché à suivre le développement de l'embryon chez le *Cyclanthera explodens* Naud., l'une des quelque trente espèces composant l'unique genre de la tribu.

A l'embryon bicellulaire (*fig.* 1) fait suite une tétrade de la série A_1 (*fig.* 2 et 3); les divisions interviennent tout d'abord dans les deux cellules filles de *cb*, *m* et *ci* (*fig.* 4); puis il se produit, en *ca*, quatre quadrants séparés par des parois verticales (*fig.* 5 et 6) ou légèrement obliques (*fig.* 7). Les octants sont disposés en deux étages; à ce stade, la loi des nombres n'est pas respectée, *cb* ayant déjà fourni par exemple treize cellules dans l'embryon figuré en 8.

Les segmentations, au niveau des octants inférieurs peuvent être au début assez irrégulières (*fig.* 9 et 11), mais, en définitive, l'étage apparaît formé rapidement de trois à quatre assises concentriques de cellules. Elles sont au contraire habituellement péríclines au niveau des octants supérieurs (*fig.* 9 à 12). De nouvelles divisions péríclines se produisent tardivement dans les cellules isolées à l'extérieur (*fig.* 13, *à droite*). En définitive les octants supérieurs fournissent la partie cotylée et les octants inférieurs l'axe hypocotylé comme chez les autres Cucurbitacées. Le fait remarquable réside dans le développement pris par les cellules-filles de la cellule basale et l'identification très tardive des initiales de l'écorce, *iec*, au sommet radiculaire. Le suspenseur *s. lato* est massif, longtemps plus volumineux que le corps embryonnaire proprement dit.

Le développement de l'embryon est conforme au type du *Myosurus minimus*. Le *Cyclanthera explodens* fait partie de la même famille embryogénique que les autres Cucurbitacées étudiées jusqu'ici. Cependant, se rattachant à un proarchétype, il s'apparente particulièrement au *Sicyos angulatus* (21) où les tétrades sont le plus souvent en A_1 et le suspenseur massif. Or les *Sicyos* rappellent beaucoup les *Cyclanthera* par la forme de leur androcée : en effet les étamines sont soudées en une colonne capitée

et anthérifère au sommet dans les deux genres, mais les anthères ne sont pas confluentes chez les *Sicyos*. Les *Cyclanthera*, par contre, se différencient par leurs caractères embryonomiques des *Bryonia* (²) et des *Ecballium* (³), deux Cucurbitacées que caractérisent leurs étamines triadelphes. A ces genres correspondent, d'une part, des tétrades en A_2 et, d'autre part, des suspenseurs filamenteux et fort peu développés.

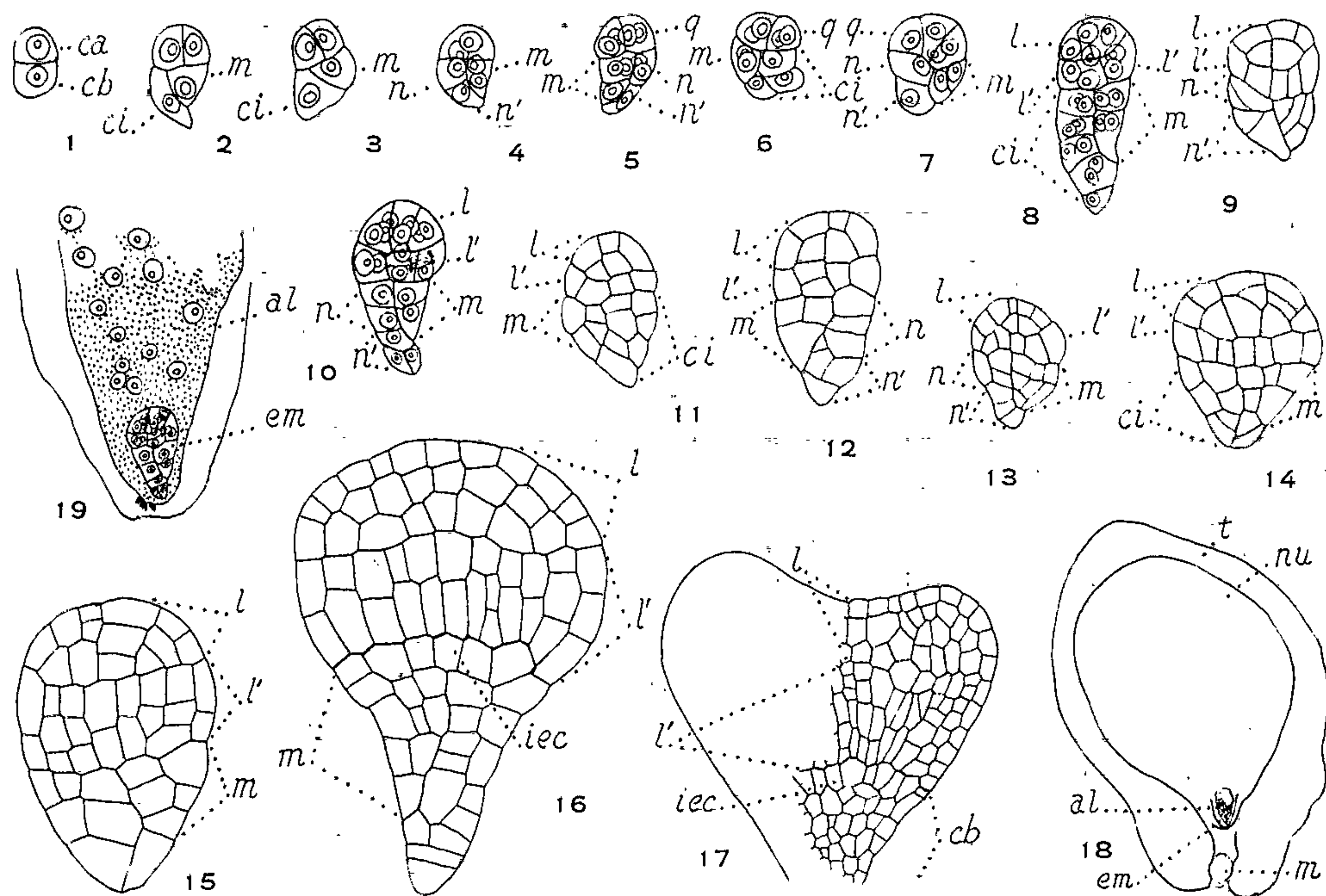


Fig. 1 à 19. — *Cyclanthera explodens* Naud. De 1 à 17. Les principaux stades du développement de l'embryon. *m* et *ci*, cellules filles de la cellule basale; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée; *l'*, octants inférieurs ou partie hypocotylée; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire. En 18, schéma de la graine dont on a représenté, en 19, les détails du sac embryonnaire. *t*, tégument séminal; *nu*, nucelle; *m*, micropyle; *al*, albumen; *em*, embryon. (G × 330; 180 en 19; 16 en 18.)

L'albumen du *C. explodens* est nucléaire; il nous est apparu, comme à J. E. Kirkwood (⁴), dépourvu d'un haustorium chalazien (*fig.* 18 et 19), ce qui sépare nettement les Cyclanthérées des Sicyoïdées, ces dernières présentant les suçoirs caractéristiques de la plupart des Cucurbitacées.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(¹) P. Crété, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 456.

(²) R. Souèges, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 227.

(³) P. Crété, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 968.

(⁴) Kirkwood, *Bull. N. Y. bot. Gdn*, 3, 1904, p. 312-402.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Boragacées. Développement de l'embryon chez le* Borago officinalis *L.* Note (*) de M. **André Lebègue**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogenèse du *Borago officinalis* suit les lois du mégarchétype II, dans la 1re période et le 1er groupe du système embryogénique. La Bourrache forme avec une dizaine d'autres représentants de la famille un groupement homogène et embryologiquement bien défini. Par contre, l'ensemble de la famille des Boragacées apparaît hétérogène et, du point de vue embryogénique, sa définition pourrait être révisée.

A première vue, la famille des Boragacées paraît très homogène et parfaitement définie. Pourtant, cette impression s'efface si, voulant établir une systématique précise, on s'appuie, comme De Candolle, sur les caractères de la corolle, la nature du fruit et son mode d'insertion ([1]), plus spécialement sur le fruit et l'ovule ([2]), ou encore sur les caractères anatomiques profonds du xylème ou de la feuille qui sont, comme le signalent Metcalfe et Chalk, essentiellement variables ([3]).

On aimerait retrouver dans les caractères embryologiques, l'homogénéité recherchée par ailleurs. Contrairement à de récentes affirmations, il est inexact que l'embryogenèse confirme la parenté de la famille avec les Solanacées. Cette relation ne peut être établie que pour quelques rares espèces. Trois mégarchétypes, au moins, définissent embryologiquement la famille ([4]).

Il nous a paru utile d'examiner l'embryogenèse du *Borago officinalis*, récolté en station naturelle, tout d'abord parce qu'aucune espèce de ce genre n'a été examinée jusqu'ici, mais également, parce que le genre *Borago* donnant son nom à la famille, on pourrait en déduire que son embryogenèse définit, sinon celle des Boragacées, du moins celle du groupe caractéristique.

Les deux blastomères superposés *ca* et *cb* du proembryon bicellulaire, souvent séparés par une cloison oblique, forment une tétrade globuleuse en A_1 (*fig.* 1 à 4). Dans *ca* et *cb*, les mitoses s'opèrent fréquemment selon des axes non parallèles (*fig.* 3). Les éléments supérieurs donnent des quadrants *q* par cloisonnements cruciaux (*fig.* 8). Cependant, dans plusieurs proembryons, s'observent des formes qui doivent se rapporter à la variante B_1, en raison de l'obliquité de la première cloison établie dans *ca* et de la disposition relative des quadrants (*fig.* 9).

Dans les quadrants, des parois à direction oblique se rapprochant, plus ou moins, tantôt de l'horizontale et tantôt de la verticale, délimitent des secteurs α et β, semblables par leur position et par leurs destinées, à ceux qui se rencontrent avec plus de régularité chez les Composées ou chez les Malvacées (*fig.* 14, 15, 17, 22, 26 et 27) ([5]). L'insertion des parois obliques est telle qu'il semble parfois se constituer deux étages à partir des éléments *q* (*fig.* 23 et 27). On remarquera, en 24, que le cloisonnement dans les éléments α procède selon le mode vertical et non tangentiel, ce qui traduit une différenciation moins précoce.

En règle générale, les éléments issus des quadrants, engendrent le point végétatif et les méristèmes cotylédonaires. Il n'est pas exclu que des éléments inférieurs de l'étage β puissent participer à l'édification de l'hypocotyle lorsque la paroi séparant α et β est horizontale et assez basse.

Le blastomère *cb* engendre *m* et *ci*. L'élément *ci* donne *n* et *n'* superposés. Ce dernier se partage ensuite en *o* et *p* (*fig.* 12 à 20). Selon l'obliquité de la paroi séparant *m* et *ci*, le blastomère *m* contribue uniquement avec *n* à l'édification de l'hypocotyle (*fig.* 25), ou bien ses éléments inférieurs présentent, comme en 18, les mêmes destinées que les blastomères *o* et *p* issus de *n'*. Dans ce cas, les cellules basales sont plus claires et plus vacuolisées.

La portion centrale de *o* fournit les initiales de position de la racine, les éléments sous-jacents constituant, avec ceux qui proviennent de la cellule *p*, les tissus de la coiffe. L'embryon ne possède pas de suspenseur; tout au plus, peut-on remarquer une ou deux cellules moins chromophiles, issues de *p* qui servent de point d'attache au globule embryonnaire.

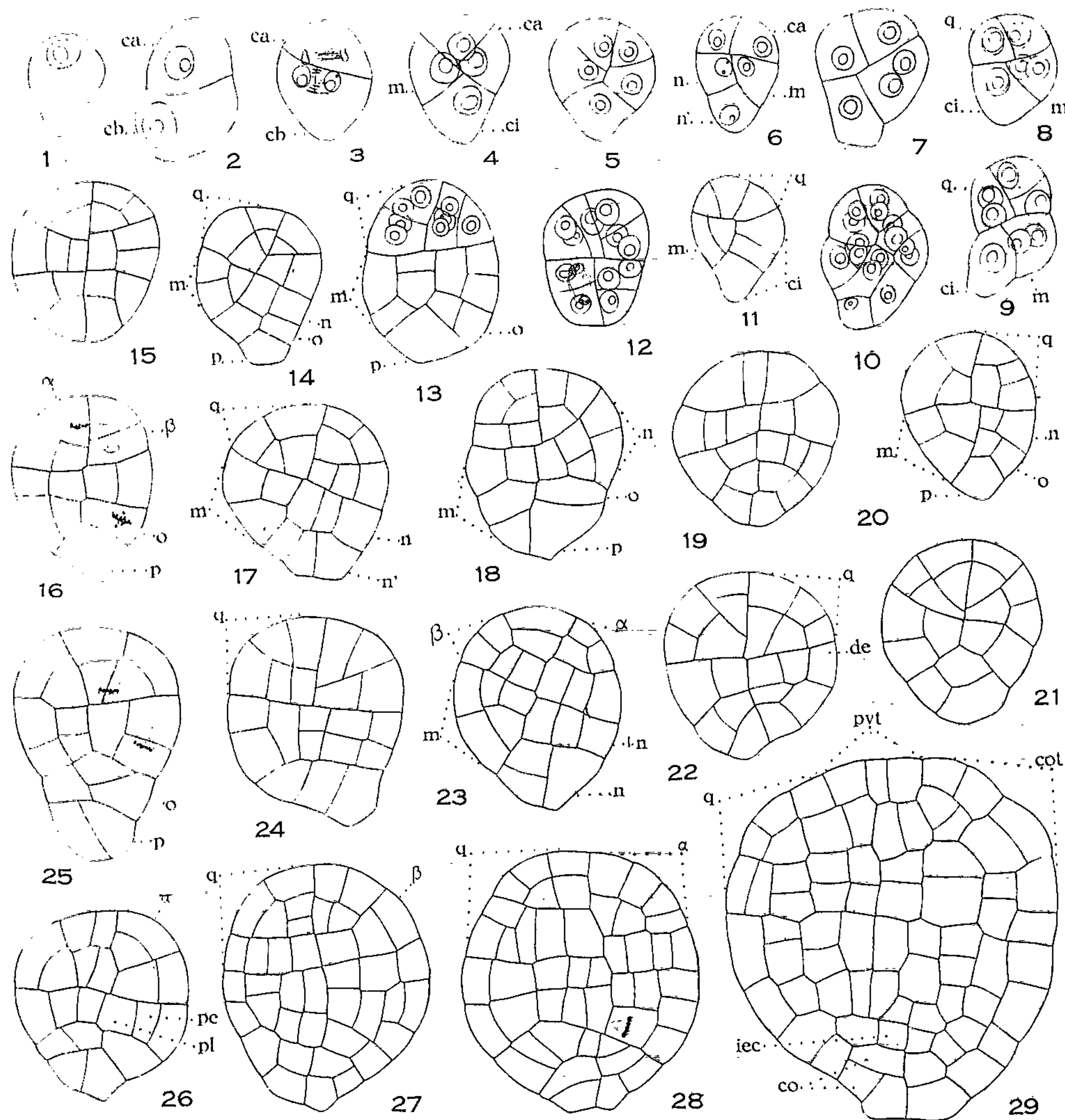


Fig. 1 à 27. — *Borago officinalis* L., Embryogenèse : *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule intermédiaire de la tétrade; *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *q*, quadrants; α et β, cellules filles des quadrants; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *o* et *p*, cellules filles de *n'*; *de*, dermatogène; *pc*, périblème; *pl*, plérome; *pvt*, point végétatif de la tige; *cot*, cotylédon; *iec*, initiales au sommet radiculaire; *co*, coiffe. (G × 350.)

Le *Borago officinalis* se range donc dans la 1re période et le 1er groupe embryogénique et suit les lois du mégarchétype II. Il forme ainsi un groupe

homogène avec les *Lycopsis*, *Symphytum*, *Anchusa*, *Alkanna* et *Pulmonaria*. Les *Omphalodes*, *Onosma*, *Cynoglossum* et *Cerinthe* sont très voisins, mais se distinguent par leur tétrade en B_2. Constituant un second groupement, les *Lithospermum*, *Heliotropium* et *Ecchinospermum* suivent les lois du mégarchétype III et chacune de ces plantes diffère par l'architecture de la tétrade seconde. Enfin, l'*Echium* se rapporte au mégarchétype V. Les particularités des espèces de ces différents genres ont été discutées par R. Souèges et P. Crété en 1952, par ce dernier seul en 1959 (6).

Ainsi la définition des Boragacées dans leur ensemble, comme famille naturelle, nous paraît moins possible aujourd'hui qu'autrefois. Leur homogénéité est superficielle, reposant principalement sur les caractères convergents de la fleur et de l'inflorescence; du point de vue embryologique, elles constituent une véritable famille par enchaînement.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) A. DE CANDOLLE, *Prodromus*, 9, Paris, 1823-1845.

(2) L. EMBERGER, *Les végétaux vasculaires*, Masson, Paris, II, 1960, p. 795.

(3) C. R. METCALFE et L. CHALK, *Anatomy of the Dicotyledons*, Oxford, II, 1957, p. 945.

(4) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification. Essai d'un système embryogénique*. Partie spéciale : 1re *période du Système*, Hermann, Paris, 1948; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1536, 2045 et 2481.

(5) A. LEBÈGUE, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1838.

(6) *Année biologique*, 28, 1952, p. 9; *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2095.

(Laboratoire de Botanique,
(Faculté des Sciences, Collège Scientifique Universitaire d'Amiens.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Chélation et croissance : effets des 8- et 2-hydroxyquinoléines.* Note (*) de MM. **Paul-Émile Pilet** et **Abdelhak Belhanafi**, présentée par M. Raoul Combes.

De nombreux chélateurs, chimiquement fort différents, agissent sur la croissance des tissus végétaux. Le seul point commun à tous ces composés est leur propriété de former, avec des ions métalliques, des complexes particuliers qu'on nomme chélats [1]. Une telle propriété est-elle seule responsable de l'action qu'exercent ces substances sur la croissance ? L'existence d'isomères non chélateurs va nous permettre de répondre à cette question.

En utilisant la méthode du test « Racine du *Lens* » dont le principe et la technique ont été exposés ailleurs [2], on a déjà pu observer [3] que :

a. la 8-hydroxyquinoléine (8-HQ), qui forme des chélats avec les ions Mg^{++} en particulier, inhibe très nettement la croissance des fragments de racines du *Lens*;

b. la 2-hydroxyquinoléine (2-HQ), isomère non chélateur, est inefficace, à concentrations molaires équivalentes.

Nous avons, d'autre part [3], mis en évidence un *antagonisme* réciproque entre deux agents chélateurs, l'éthylènediamine tétracétate de sodium (EDTA) et la 8-HQ, employés l'un à faible dose et l'autre à forte concentration. Quand on remplace la 8-HQ par la 2-HQ, un tel antagonisme disparaît. Comme le montre le tableau, un *synergisme* peut être observé semblablement entre ces chélateurs, quand ils sont utilisés tous deux à forte concentration. La 2-HQ, à faible ou à forte dose, n'influence pas d'une manière appréciable l'action de l'EDTA.

L'action sur la croissance de l'acide β-indolylacétique (ABIA) et de la 8-HQ, utilisés d'une manière combinée, est, par contre, en tous points comparable à celle de deux chélateurs. C'est cette similitude d'action qui a fait dire à Bennet-Clark [4], puis à Heath et Clark [5] que l'ABIA lui-même pourrait agir par chélation.

Si l'on reporte l'allongement ΔL des fragments de racines en fonction de la concentration de l'ABIA et de la 8-HQ (*fig.* A), ou de l'ABIA et de la 2-HQ (*fig.* B), on peut constater que :

1° l'ABIA inhibe cet allongement et ceci d'autant plus que sa concentration est plus grande;

2° la 8-HQ inhibe également la croissance des fragments de racines, tout en étant moins efficace que l'ABIA;

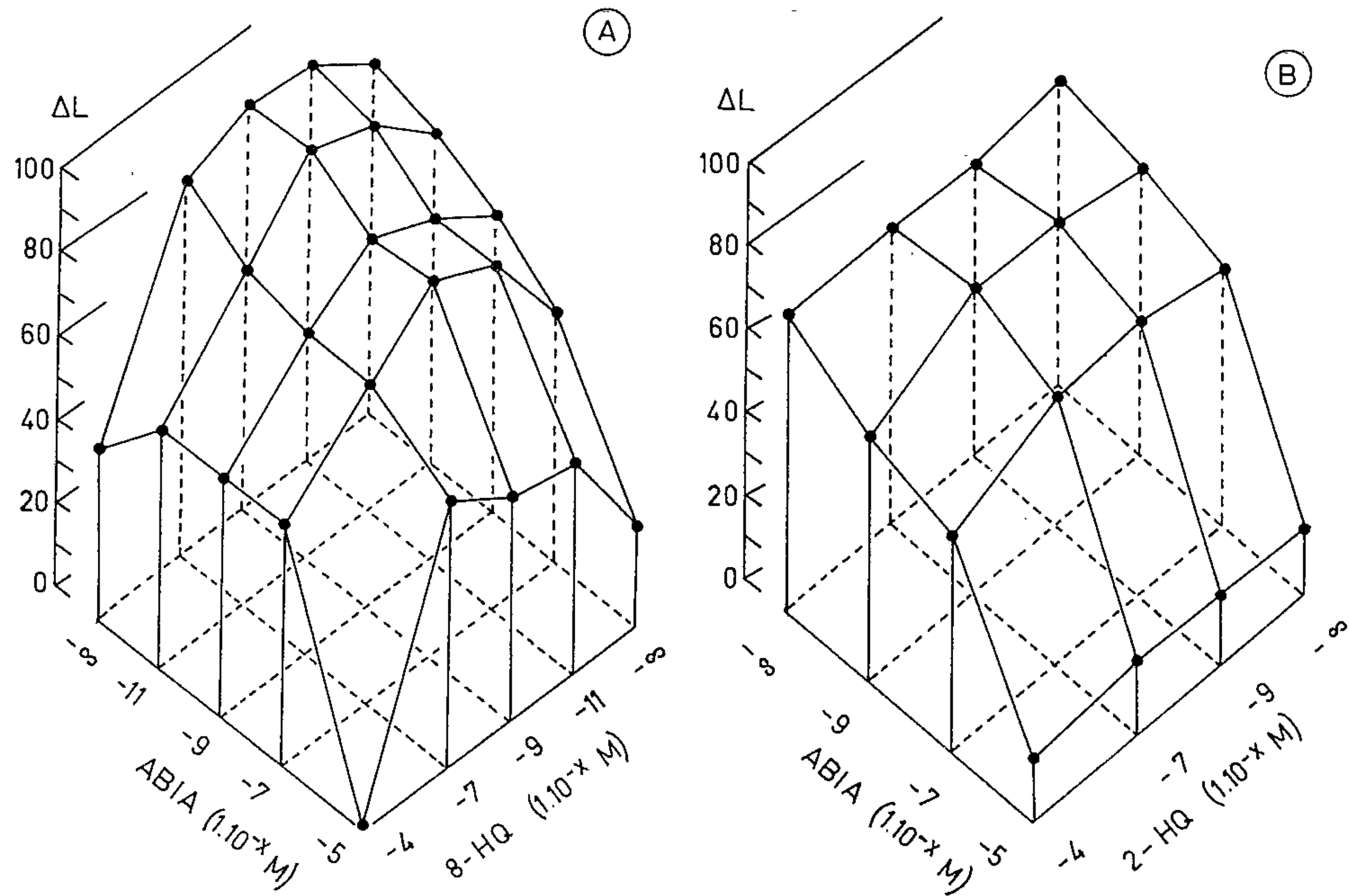
3° la 2-HQ est pratiquement sans action;

Effet d'un mélange d'EDTA (produit A) *et d'hydroxyquinoléines (produit* B) *sur l'allongement (en pour-cent d'inhibition) du test* « Racine du Lens » (*).

Concentration en M.		% d'inhibition.	
Produit A (EDTA).	Produit B.	Produit B est la 8-HQ.	Produit B est la 2-HQ.
$1.10^{-\infty}$	–	53,24	2,73
1.10^{-10}	–	38,96	2,24
1.10^{-8}	1.10^{-4}	70,12	4,52
1.10^{-4}	–	85,71	21,42
–	$1.10^{-\infty}$	18,18	18,18
–	1.10^{-8}	9,09	17,63
1.10^{-4}	1.10^{-6}	24,67	19,04
–	1.10^{-4}	85,71	21,42

(*) Mesures après 6 h de traitement.

4° de faibles concentrations de 8-HQ entravent l'action des fortes doses d'ABIA (antagonisme) et réciproquement;



Effet d'un mélange d'ABIA et d'hydroxyquinoléines (A : 8-HQ; B : 2-HQ) sur l'allongement (ΔL) du test « Racine du *Lens* ». Mesures après 6 h de traitement.

5° l'ABIA et la 8-HQ, à forte dose, agissent en synergisme;

6° la 2-HQ, combinée à l'ABIA ne fait apparaître ni synergisme, ni antagonisme.

Ces résultats sont en accord avec le fait que la 8-HQ et la 2-HQ agissent d'une manière différente sur les systèmes enzymatiques de nature oxydasique (6), responsables de la destruction des auxines.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) P. E. PILET, *Les Phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961, p. 166, 468, 493 et suiv.

(2) P. E. PILET, M. KOBR et P. A. SIEGENTHALER, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 573.

(3) P. E. PILET et A. BELHANAFI, *Ann. physiol. vég.*, 3, 1961, p. 73.

(4) T. A. BENNET-CLARK, *Salt accumulation and the mode of action of auxin, in The chemistry and mode of action of plant growth substance*, Butterworth scientific publications, London, 1956, p. 284.

(5) O. V. S. HEATH et J. E. CLARK, *J. exper. Bot.*, 11, 1960, p. 167.

(6) P. E. PILET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2632.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Université de Lausanne, Suisse.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Extraction et caractérisation physicochimique de la lutéoline dans les fleurs de la Piloselle,* Hieracium Pilosella *L.* Note (*) de Mme MICHELINE HAAG-BERRURIER et M. PIERRE DUQUÉNOIS, présentée par M. Raoul Combes.

Les fleurs de la Piloselle doivent leur coloration jaune à des pigments parmi lesquels on a pu extraire 1,2 °/₀₀ de lutéoline. Cette 5.7.3′.4′-tétraoxyflavone est assez répandue chez les phanérogames. Elle avait déjà été caractérisée dans les fleurs de plusieurs Synanthérées.

Dans une Note antérieure [1] l'un de nous, en collaboration avec E. Greib, avait signalé l'existence dans la Piloselle de l'ombelliférone, d'un flavonoïde et de son hétéroside. Ces recherches avaient été faites sur des plantes entières où les feuilles constituent les organes prépondérants. Nous avons confirmé depuis [2] la présence, dans les parties vertes, d'hétéroside de flavonol.

Continuant alors notre étude uniquement sur les fleurs de Piloselle, nous sommes parvenus à extraire, à côté des autres pigments jaunes (caroténoïdes), le principal flavonoïde de ces fleurs. Il nous paraît différent de celui qui prédomine dans les feuilles : il ne s'agit pas d'un flavonol, mais d'une flavone.

Extraction. — 197 g de fleurs ligulées fraîches, récoltées en septembre et en octobre, détachées des capitules, sont mises aussitôt à macérer dans l'oxyde d'éthyle. L'épuisement par ce solvant est continué à chaud. Au cours de sa concentration, le filtrat abandonne un précipité qui, lavé au chloroforme, recristallisé dans le méthanol bouillant, puis lavé à l'eau chaude à 50°C pour enlever le méthanol de solvatation et séché donne 0,233 g d'un produit pur de couleur jaune pâle.

Propriétés physiques. — Insoluble dans l'eau, le chloroforme, très peu soluble dans l'anhydride acétique, soluble dans l'éthanol, le méthanol et l'acétone en jaune serin, très soluble à froid en acajou dans l'hydroxyde de sodium à 10 %, dans la pyridine en jaune foncé. Le F 334°C (déc.) au bloc Maquenne, identique à celui trouvé par Horowitz et Gentili [3], est plus élevé que ne l'indiquent beaucoup d'auteurs précédents.

Nous avons observé les R_f suivants en chromatographie ascendante sur papier d'Arches 302 (tableau I)

La lutéoline témoin mise à notre disposition avait été extraite de la Gaude par René Paris.

Le spectre d'absorption infrarouge (Laboratoire de Physique moléculaire de J. Guy) du produit solide dans KBr s'apparente avec celui d'une flavone sans présenter les caractères d'un oside : existence de la bande des —OH (3 415 cm^{-1}); présence d'un carbonyle (1660 cm^{-1}), d'un groupe éther-oxyde (1270 cm^{-1}), de noyaux aromatiques (bandes à 1615 et

TABLEAU I.

	Flavonoïde des fleurs.	Lutéoline témoin.
Acide acétique à 60 %	0,51-0,52	–
Acide acétique à 15 %	0,05	0,05
n-butanol, acide acétique, eau (4:1:5)	0,82	0,81-0,83
Phénol saturé d'eau	0,72	0,71-0,72
Acétate d'éthyle saturé d'eau	0,94	0,94
Chloroforme saturé d'eau	0,00	–
Acide acétique, HCl, eau (30:3:10)	0,69	–
Éthanol, acide acétique, (eau 45:5:65)	0,64	–

à 1500 cm^{-1} accompagnées de bandes dans la région de 800 à 1000 cm^{-1}). Ce spectre est identique à celui de la lutéoline dont la synthèse a été effectuée par C. Mentzer et collaborateurs et qui nous a été prêté par J. Chopin.

Le spectre d'absorption ultraviolet dans l'éthanol, qui présente deux maximums à 350 et 257,5 mμ, deux minimums à 283 et 235,5 mμ et des épaulements à 293 et 267 mμ est en tous points comparable à celui de la lutéoline ([4]).

Propriétés chimiques. — La flavone extraite des fleurs de Piloselle n'est pas hydrolysable; en solution éthanolique elle donne une coloration vert olive avec le chlorure ferrique, une coloration mandarine avec Mg et HCl dans la réaction de Shibata. Le test de Molisch à l'eau de baryte donne, en capsule, une suite de colorations jaune foncé, orangée et rouge très fugace, puis verte stable, avec précipité vert. Le test modifié par Hörhammer et Semrau ([5]), en vue de distinguer la scutellaréine, donne sur papier une coloration jaune serin avec fluorescence jaune d'or. Le sulfate d'aluminium à 2 % produit une fluorescence jaune doré sur le papier.

50 mg sont soumis à une fusion potassique quelques minutes de 150 à 250°C. Après acidification on épuise à l'éther et caractérise sans ambiguïté le phloroglucinol et l'acide protocatéchique dans les produits de dégradation. Le phloroglucinol est identifié par sa coloration rouge feu avec la vanilline chlorhydrique et son R_f dans le *n*-butanol acétique (0,71) dans la solution de KCl à 20 % (0,42 en chr. ascend.) ou dans le mélange *n*-butanol, pyridine, eau salée (0,98 ascend.). La révélation se fait au nitrate d'argent ammoniacal ou à l'acide *p*-sulfanilique diazoté. L'acide protocatéchique est caractérisé par la coloration vert bleu intense au perchlorure de fer, qui passe au rouge foncé avec NaOH solide. Les R_f de 0,84 dans le *n*-butanol acétique (4 : 1 : 5) et de 0,37 dans le KCl à 20 % (ascend.) concordent avec un témoin d'acide protocatéchique.

L'analyse (S. C. de Microanalyse du C. N. R. S.) montre l'absence de groupe méthoxyle dans le produit lavé et la composition centésimale convient pour une tétrahydroxyflavone monohydratée :

	C %.	H %.	O %.
Calculé pour $C_{15}H_{10}O_6$, H_2O	59,21	3,97	36,82
Trouvé	59,27	4,03	36,91

La flavone non méthoxylée isolée est voisine de la scutellaréine mais s'en distingue par la réaction de Semrau, les R_f et le spectre ultraviolet; afin de parfaire l'identité avec la lutéoline, nous avons préparé deux dérivés :

L'acétylation pyridinée a conduit à un acétate incolore qui recristallise en aiguilles de l'alcool à 60° (où il est presque insoluble à froid et soluble à 0,5 % environ à ébullition), de F 232° (bloc Kofler) analogue à celui indiqué par Horowitz (3) pour le tétracétate de lutéoline.

La benzoylation, effectuée selon Perkin (6) avec le chlorure de benzoyle en excès, donne un produit qui, recristallisé dans le benzène bouillant, est en aiguilles blanches, F 201-205° (avec ramollissement avant la fusion) correspondant au tétrabenzoate de lutéoline.

Conclusion. — Les fleurs de Piloselle contiennent de la lutéoline, probablement à l'état libre. Cette flavone a souvent été décelée dans d'autres plantes à l'état libre ou hétérosidique en particulier dans des Composées : *Dahlia variabilis*, *Cosmos sulphureus* et *bipinnatus*, *Bidens lævis*, *Coreopsis drummondii*, *Cynara scolymus*.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) P. Duquénois et E. Greib, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1354.

(2) P. Duquénois et M. Haag-Berrurier, 21e *Congrès intern. Sc. Pharmaceut.*, Pise, 1961.

(3) R. M. Horowitz et B. Gentili, *J. Amer Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2803-2806.

(4) K. Venkataraman, *Fortschr. der Chemie organischer Naturstoffe*, 17, 1959, p. 1-69.

(5) R. Semrau, *Dissert. Naturw. Fakult.*, *München*, 1958, p. 19 et tabl. 7 et 8.

(6) A. G. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 69, 1896, p. 206-210.

(*Faculté de Pharmacie de Strasbourg et C. N. R. S.*)

AGRICULTURE. — *Contribution des cailloux à la capacité de réserve en eau du sol.* Note (*) de MM. **Raymond Gras** et **Gérard Monnier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Premiers résultats d'une étude sur la contribution des éléments grossiers du sol à l'alimentation en eau du végétal. La quantité d'eau disponible pour la plante dépend simultanément des propriétés des cailloux et de celles de la terre fine.

On considère généralement que les éléments grossiers présents dans le sol constituent un lest inerte diluant la terre fine (passant à travers un tamis de 2 mm). Au cours d'une prospection dans la vallée du Rhône, l'un de nous ([1]) a constaté que les vigueurs d'arbres fruitiers étaient identiques pour une même profondeur de sol exploité, que ce dernier soit sableux ou sablo-caillouteux. Des observations analogues ont été signalées par différents auteurs. Le problème de l'alimentation en eau des cultures, qui est particulièrement mis en cause dans le cas des sols riches en éléments grossiers, est susceptible d'être étudié sous l'aspect dynamique ou statique. Nous nous sommes proposés dans cette Note d'étudier le rôle joué par les éléments grossiers sur les réserves en eau, ce qui revient à étudier le problème sous l'angle statique.

Les radicelles n'étant pas susceptibles de pénétrer dans la masse rigide constituée par les éléments grossiers, il apparaît raisonnable d'admettre que l'alimentation d'un végétal à partir de l'eau de ces éléments grossiers se fait par l'intermédiaire du sol qui l'environne. On conçoit alors que la quantité d'eau ainsi rendue utilisable puisse dépendre à la fois des caractéristiques des cailloux et de celles de la terre fine. D'un point de vue expérimental ceci nous a conduit à placer des catégories variées de cailloux dans différentes terres humides et à ressuyer l'ensemble sous des pressions d'air correspondant aux humidités caractéristiques du sol : point de flétrissement et capacité au champ. Le point de flétrissement a été obtenu par extraction de l'eau sous une pression d'air de 16 kg/cm^2. La pression de ressuyage correspondant à la capacité au champ varie selon la texture du sol. Nous avons soumis chaque sol à une pression déterminée empiriquement à partir de sa texture. Lorsque l'humidité de l'échantillon de sol enrobant les cailloux est stabilisée, la différence des humidités des cailloux correspondant au point de flétrissement et à la capacité au champ représente la contribution des cailloux à la réserve en eau utile pour une terre d'enrobage déterminée.

Pour chacun des groupes de roches les plus fréquents en France on a choisi un certain nombre d'échantillons présentant des variations importantes de capacité totale (teneur en eau en pour-cent du poids des cailloux séché à 105°C après saturation sous vide).

Les matériaux d'enrobage utilisés sont : un sable de Fontainebleau dont la totalité des particules a une taille comprise entre 100 et 500 μ, un limon des plateaux à 16 % d'argile, une terre argileuse à 46 % d'argile.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus :

Teneur en eau des cailloux à différents états d'équilibre
(g d'eau pour 100 g de cailloux séchés à 105° C).

		Sols utilisés.					
		Sable de Fontainebleau.		Limon.		Argile.	
Cailloux.	Capacité totale.	Capacité au champ (60 g/cm²).	Point de flétrissement (16 000 g/cm²).	Capacité au champ (400 g/cm²).	Point de flétrissement (16 000 g/cm²).	Capacité au champ (1 000 g/cm²).	Point de flétrissement (16 000 g/cm²).
Grès :							
n° 1	43,7	45,5	33,7	11,4	1,1	10,9	1,2
n° 2	9,0	8,9	9,4	8,8	2,0	8,6	2,1
Calcaire :							
n° 1	26,9	25,4	25,1	25,7	1,0	25,7	1,3
n° 2	7,9	7,4	7,4	7,2	1,4	7,3	1,6
n° 3	2,6	2,3	2,0	2,0	1,1	1,9	1,6
Roches éruptives							
granite	0,4	0,2	0,15	0,1	0,1	0,3	0,2
Basalte	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3
Silex	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

On constate, compte tenu des erreurs dues à l'hétérogénéité du matériel expérimental, que l'humidité des cailloux, pour les deux contraintes caractéristiques appliquées au mélange (capacité au champ et point de flétrissement de chaque terre envisagée) est fortement influencée par la texture de la terre d'enrobage. Lorsque cette dernière ne contient pratiquement pas d'éléments inférieurs à 50 μ (sable de Fontainebleau), les teneurs en eau des cailloux restent pour les deux humidités caractéristiques de la terre, assez voisines de la capacité totale. Leur différence est faible, et les cailloux ne peuvent fournir que peu d'eau au végétal.

Dès que le sol contient une fraction 0-50 μ notable, les teneurs en eau des cailloux sont très inférieures à la capacité totale dans le cas du point de flétrissement. Il y a donc eu passage de l'eau des éléments grossiers vers la terre fine. Pour les contraintes correspondant à la capacité au champ, au contraire, et à une exception près (grès n° 1), la teneur en eau reste voisine de la capacité au champ. De ce fait, la différence entre les deux teneurs limites en eau devient notable : une partie importante de l'eau retenue par les éléments grossiers est utilisable par la plante. Le comportement spécial du grès n° 1 peut être rapproché des caractères particuliers de sa porosité et fera l'objet de travaux ultérieurs.

Mais le fait que, pour une pression d'air identique (16 kg/cm²) les humidités d'un cailloux donné varient selon la nature de la terre d'enrobage, montre que l'eau des matériaux grossiers et de la terre fine n'est pas

soumise aux mêmes contraintes. Les différences de teneur en eau des éléments grossiers observées dans ces conditions doivent traduire l'existence de contacts plus ou moins intimes entre les deux matériaux. Ces contacts se traduisent par l'existence d'un nombre plus ou moins grand de films d'eau continus reliant l'eau des éléments grossiers aux pores de la membrane de l'appareil par l'intermédiaire de la terre fine, un film d'eau continu étant nécessaire pour que des pressions identiques aboutissent aux mêmes humidités.

L'interprétation à laquelle on est ainsi conduit consiste à admettre que la répartition de l'eau entre les deux systèmes, sous l'influence de la pression exercée dans l'appareil est un reflet de la fréquence des contacts, régie principalement par la texture du matériau d'enrobage. L'eau utilisable dépend ainsi de cette texture.

Enfin ce mode d'appréciation suppose l'existence d'un minimum de terre fine établissant des liaisons entre les cailloux et les racines. Dans le même ordre d'idées, lorsque la terre n'enrobe plus les cailloux, mais repose sur un banc rocheux poreux, la remarquable résistance à la sécheresse des cultures montre que la roche intervient encore dans l'alimentation en eau, peut-être en partie par action directe des racines installées au contact des éléments grossiers. Mais la valeur de cette contribution ne peut être évaluée à partir des méthodes décrites dans cette Note.

Le passage au milieu naturel suppose que des fragments de cailloux de taille plus importante que ceux utilisés au cours de ces expériences aient un comportement identique. Il semble qu'on puisse répondre par l'affirmative. En effet, les évaluations des réserves en eau obtenues avec les techniques précédemment décrites sont du même ordre de grandeur que celles qu'on trouve, en admettant l'hypothèse que des volumes apparents égaux de terre fine et de cailloux de tailles variables sont équivalents au point de vue rétention de l'eau; cette hypothèse a été suggérée, nous l'avons dit, par les vigueurs identiques des arbres poussant sur sol sableux et sablo-caillouteux.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) R. GRAS, à paraître dans *Annales Agronomiques*, nº 2, 1962.

(*Laboratoire des Techniques culturales, I. N. R. A., Versailles.*)

CYTOLOGIE. — *L'attache des myofilaments secondaires au niveau de la strie Z dans les muscles de Diptères.* Note (*) de MM. **Jacques Auber** et **René Couteaux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'examen au microscope électronique de coupes transversales de muscles du vol chez des Diptères montre qu'au voisinage de la strie Z, les myofilaments secondaires s'aplatissent et s'orientent radiairement, par six, autour d'un axe de symétrie prolongeant chacun des myofilaments primaires. Ces myofilaments aplatis se réunissent par trois, en formant des tubes, à la constitution desquels participe également une substance moins opaque aux électrons.

L'une des premières études du muscle d'insecte au microscope électronique, effectuée par Farrant et Mercer ([1]) sur le Criquet, semble établir la présence, dans des myofibrilles isolées et traitées par la trypsine, de filaments continus au travers de la strie Z. Hodge ([2]) observe, sur des coupes minces de muscles de *Lucilia*, des filaments tubulaires, disposés suivant un arrangement hexagonal; ces filaments seraient reliés entre eux par des ponts transversaux au niveau des bandes A et I; ils traverseraient la strie Z, « obscurcie » par un matériel dense, sans que leur arrangement soit modifié. Huxley et Hanson ([3]) montrent qu'il existe, chez *Calliphora* comme chez les Vertébrés, deux systèmes de myofilaments : les filaments primaires, correspondant aux filaments tubulaires décrits par Hodge, s'étendent sur toute la hauteur de la bande A; des filaments secondaires, plus grêles que les précédents, occupent le sarcomère entre chaque strie Z et le bord de la bande H où ils font défaut; ils sont seuls présents dans la bande I qui est très étroite ou nulle. Dans la bande A, chaque filament secondaire est situé à mi-distance entre deux filaments primaires et il est relié à ces derniers par des ponts transversaux.

L'étude au microscope électronique de muscles du vol chez des Diptères, en particulier chez *Eristalis tenax* L., nous a permis de retrouver des aspects tout à fait semblables à ceux qui ont été décrits chez *Calliphora* (*fig.* 1, 2, 4 et 5).

La strie Z apparaît comme une zone opaque traversée par des tubes d'environ 300 Å de diamètre, unissant un sarcomère à l'autre. Ces tubes sont régulièrement distribués sur toute l'étendue de la strie Z (*fig.* 3 et 6).

Sur coupes longitudinales, il est difficile de préciser le mode de terminaison des filaments primaires. Sur coupes transversales, au contraire, on observe la disparition de la lumière de ces myofilaments en même temps que la diminution progressive de leur calibre. Ils se terminent à peu de distance de la couche des tubes et paraissent ensuite prolongés jusqu'au niveau des tubes par un matériel moins dense que les filaments primaires eux-mêmes, mais plus dense que le milieu environnant. Au niveau même où disparaissent les filaments primaires, les filaments secondaires s'épaississent légèrement et prennent progressivement une forme aplatie; ils

EXPLICATION DES FIGURES.

Micrographies électroniques de muscles du vol (muscles longitudinaux dorsaux) d'*Eristalis tenax*. Fixation au tétroxyde d'osmium à 2 %, tamponné selon Palade à pH 7,4. Inclusion à l'araldite. Coloration sur coupes, par l'acide phosphotungstique.

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'une myofibrille : un sarcomère (G × 26 000).

Fig. 2. — Coupe transversale d'une myofibrille au niveau d'une bande A (G × 31 000).

Fig. 3. — Coupe transversale d'une myofibrille au niveau d'une strie Z (G × 31 000).

Fig. 4. — Coupe transversale d'un sarcomère au niveau d'une bande A, montrant l'arrangement des filaments primaires et secondaires (G × 125 000).

Fig. 5. — Coupe transversale au niveau de la bande H (G × 125 000).

Fig. 6. — Coupe transversale au niveau de la strie Z (G × 125 000).

Fig. 7. — Coupe longitudinale d'une myofibrille au niveau d'une strie Z (G × 70 000).

Fig. 8. — Coupe transversale, légèrement oblique, montrant le passage progressif de la bande A à la strie Z (G × 125 000).

Fig. 9. — Essai d'interprétation de divers niveaux de la figure 8. *a-c*, forme et arrangement des myofilaments lorsqu'on passe de la bande A à la strie Z; *d*, schéma montrant les nouvelles relations s'établissant entre les filaments secondaires dans la région des tubes (les filaments participant à la formation d'un même tube sont réunis par des flèches).

s'orientent radiairement, par six, autour d'un axe de symétrie prolongeant chacun des filaments primaires. Les filaments secondaires sont réunis par les travées rayonnantes d'une substance de faible densité, comparable à celle qui prolonge les filaments primaires jusqu'aux tubes. Trois myofilaments aplatis s'associent pour former un tube, à la constitution duquel participe également une substance moins opaque. Les intervalles compris entre les tubes sont remplis par une substance plus opaque que celle qui occupe leur lumière. Dans la portion médiane des tubes, les filaments secondaires semblent plus nombreux et plus grêles. Une étude à plus haute résolution permettra seule de préciser quels sont, dans la paroi de ces tubes, les relations des filaments secondaires des deux sarcomères.

Deux hypothèses pourraient être envisagées, *a priori*, en ce qui concerne les relations des deux systèmes de filaments de part et d'autre des tubes, les axes des filaments primaires pouvant, soit se correspondre, soit être décalés de 60° relativement aux tubes. Des recherches actuellement en cours préciseront ce dernier point.

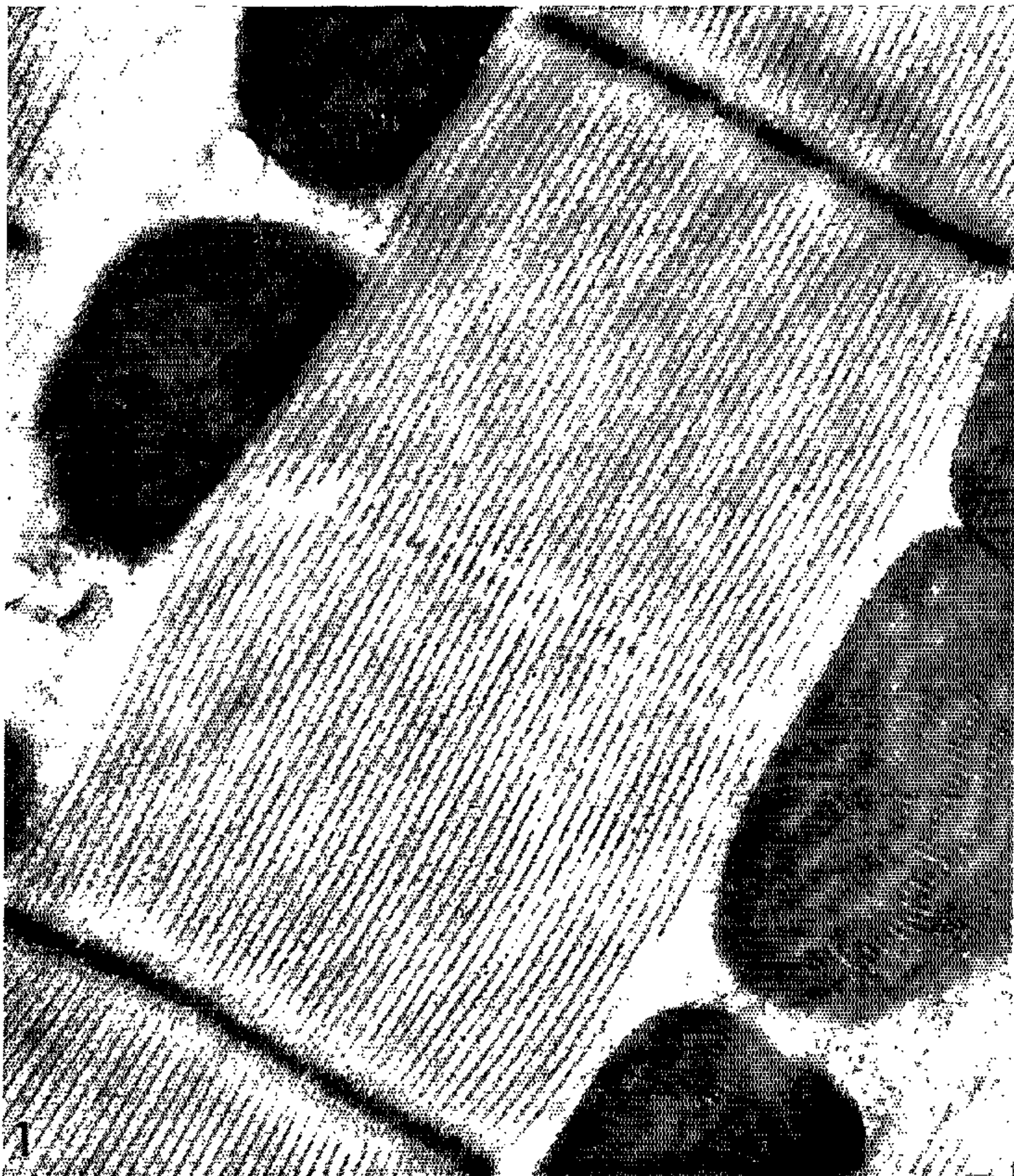
(*) Séance du 16 avril 1962.

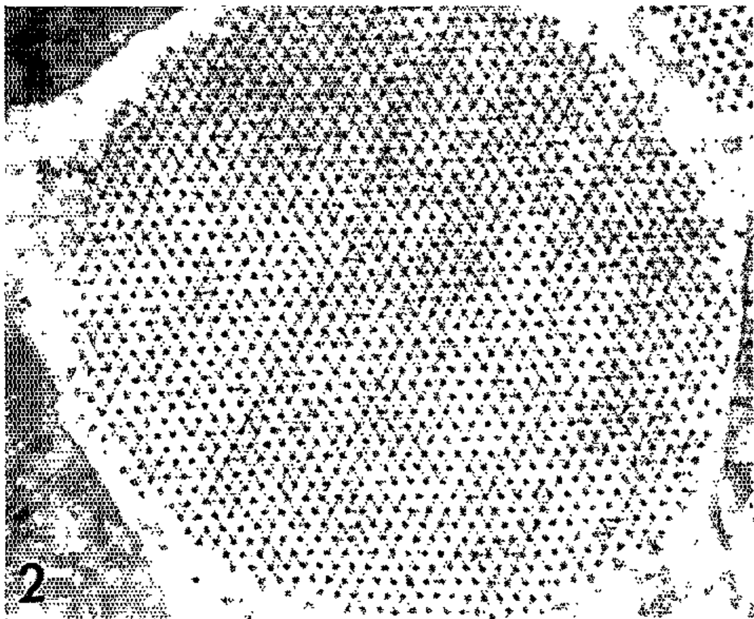
(1) J. L. FARRANT et E. H. MERCER, *Exp. Cell Research*, 3, 1952, p. 553.

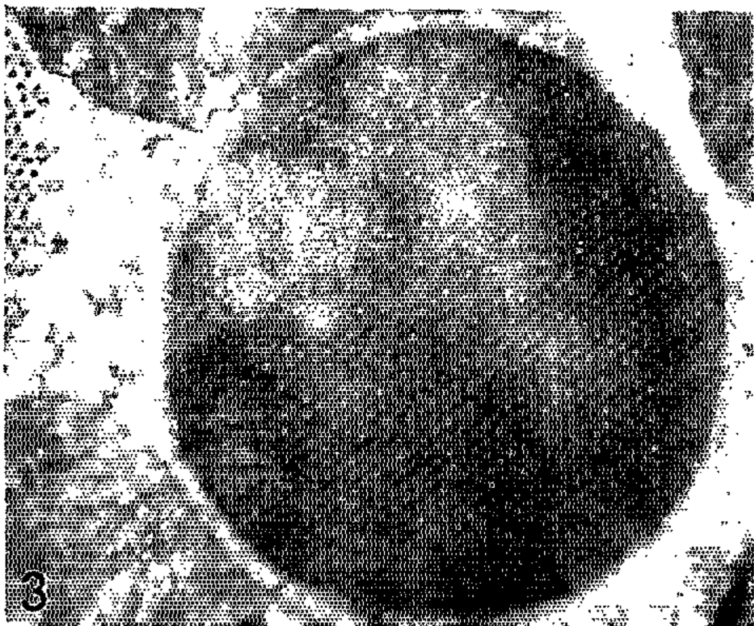
(2) A. J. HODGE, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 1, 1955, p. 361.

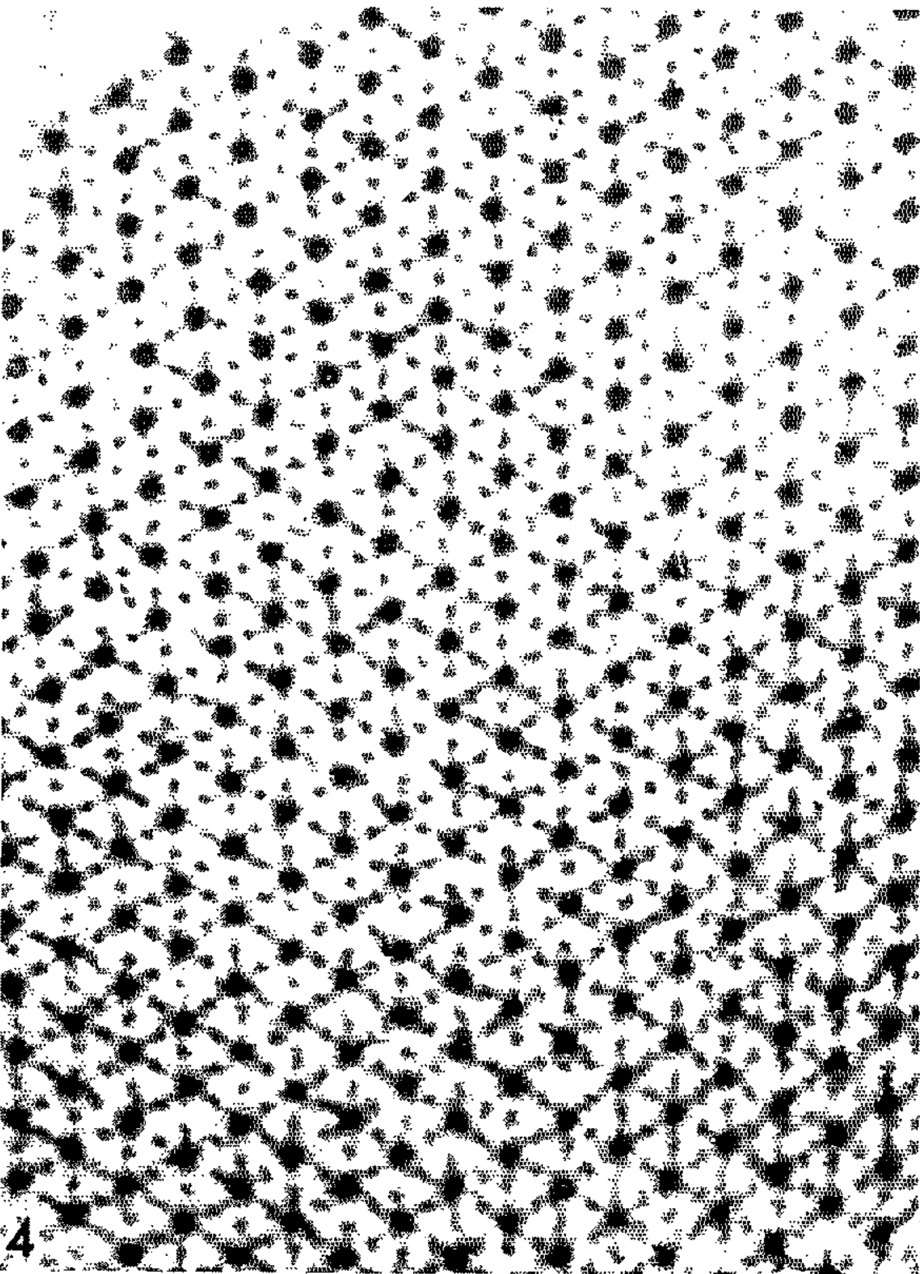
(3) H. E. HUXLEY et J. HANSON, *Electron microscopy*, Proc. Stockholm Conf., sept. 1956 (Uppsala), 1957, p. 202.

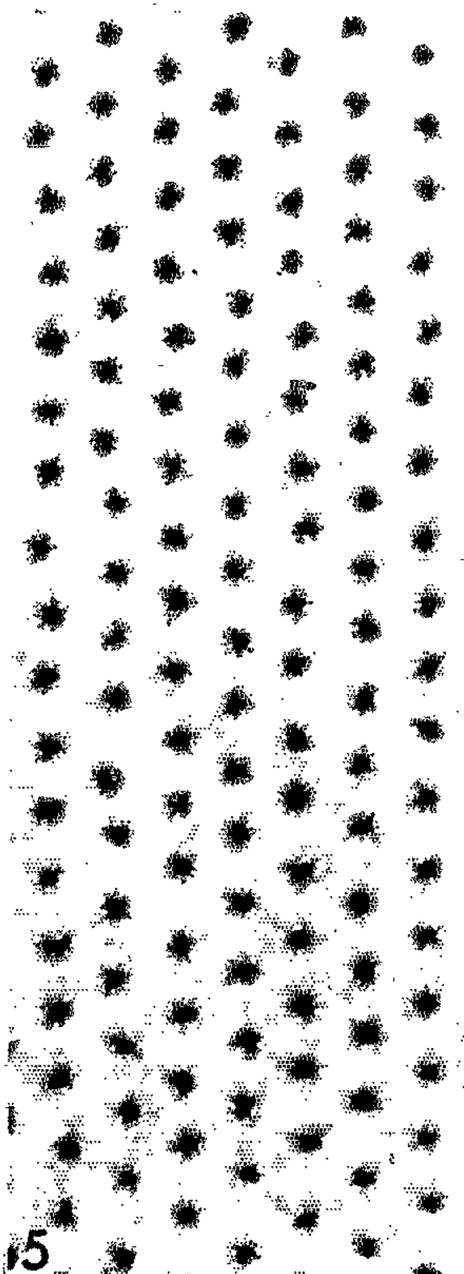
(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B.*, et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C.N.R.S., Paris.*)

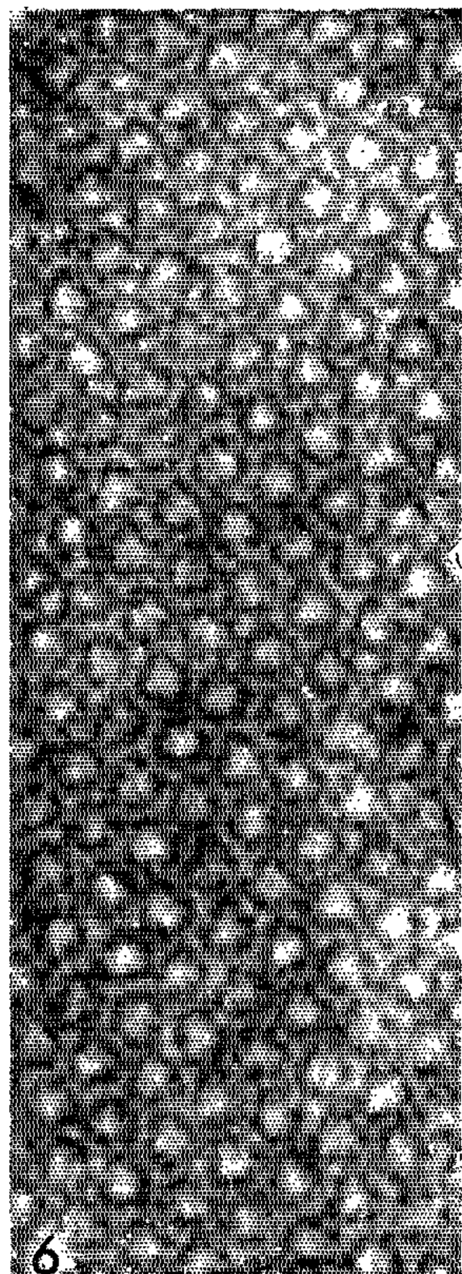

1

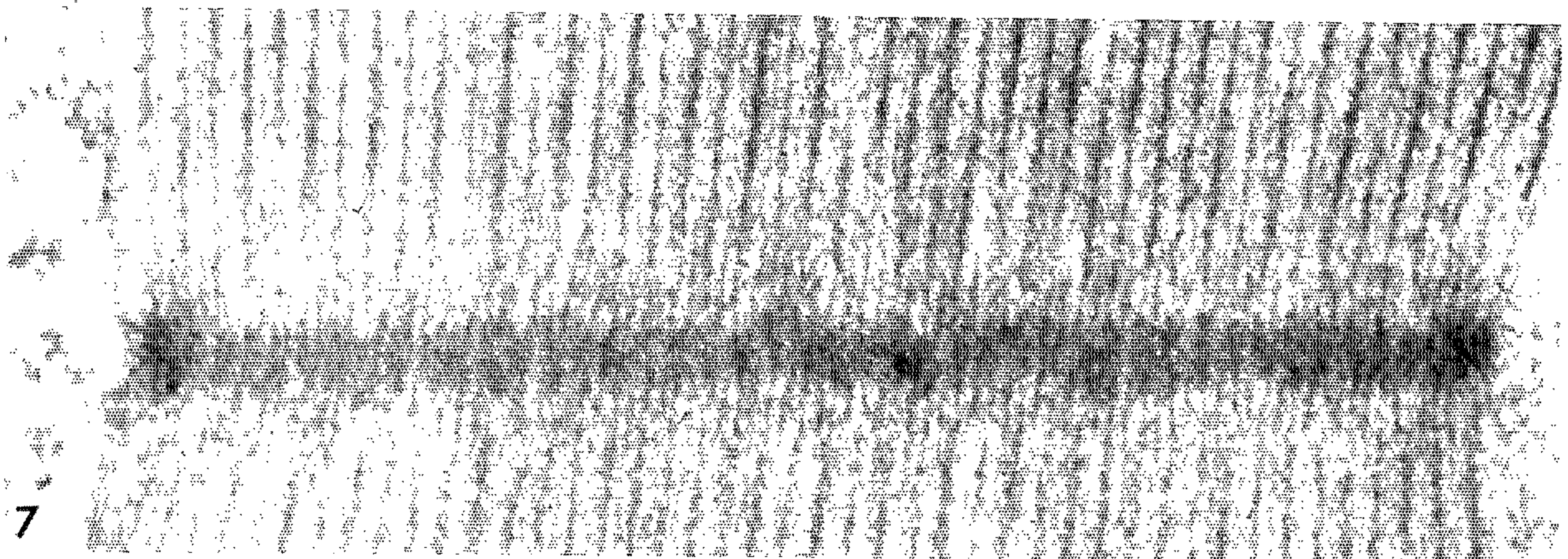

2

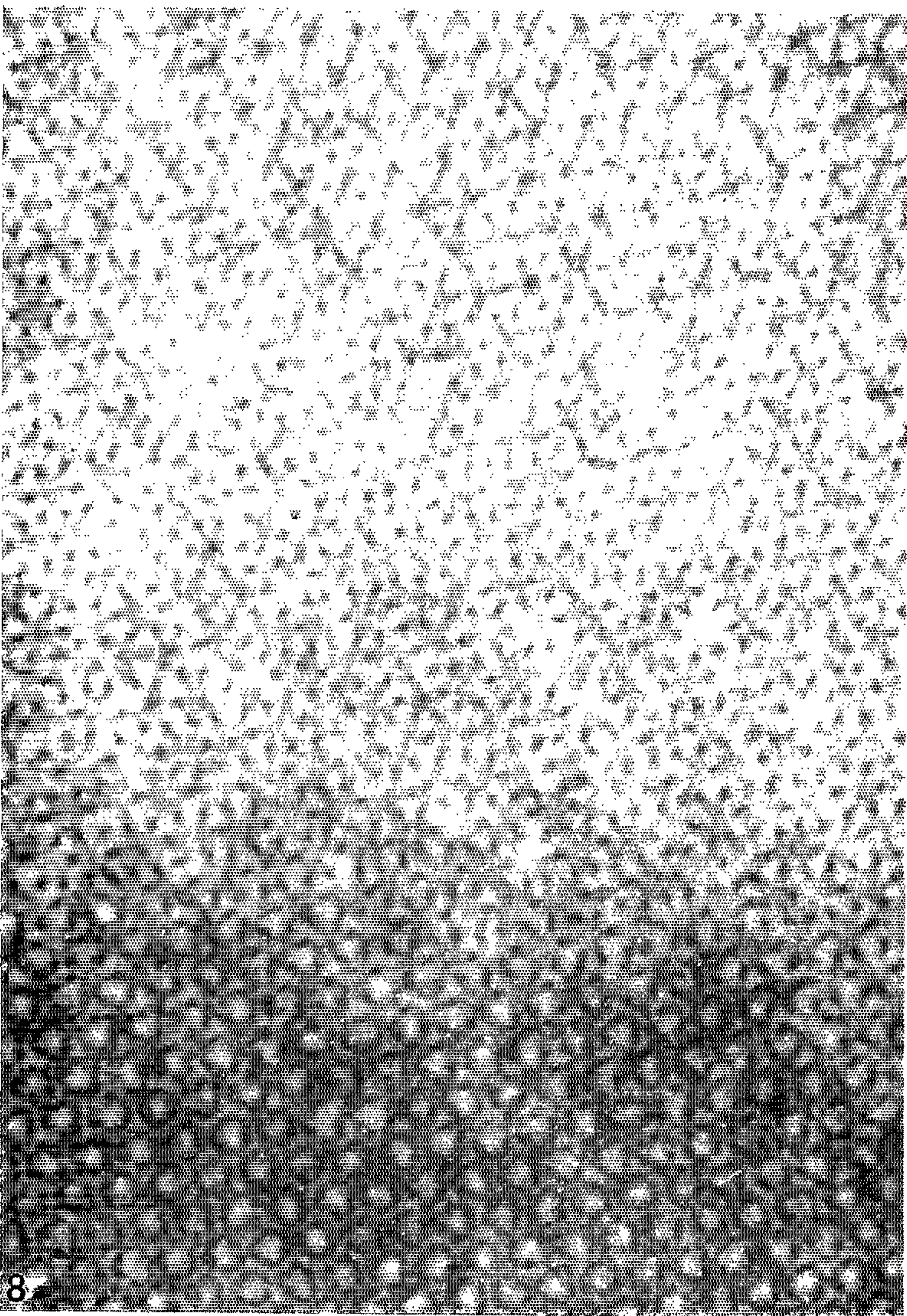

3

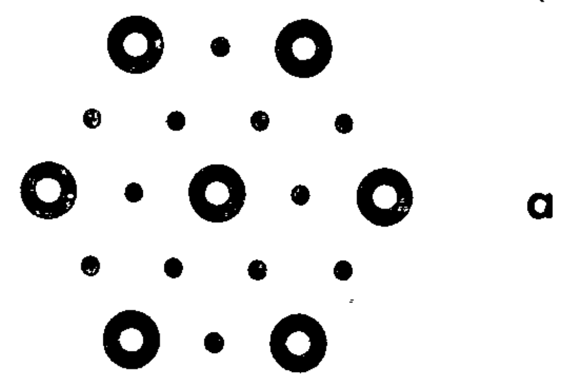

4

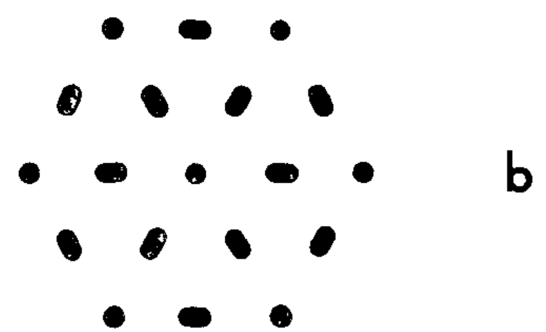

5

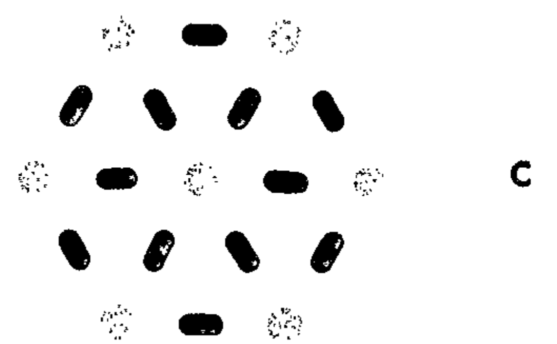

6

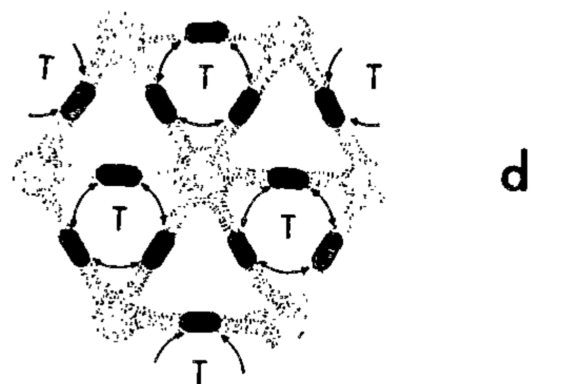












9

PHYSIOLOGIE. — *Perturbations biochimiques observées chez le jeune Rat soumis à un régime privé de facteurs d'utilisation du calcium. Action préventive de la vitamine D et du lactose.* Note (*) de Mlle **Yvonne Dupuis** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat dont le régime, par ailleurs convenable, est dépourvu de facteurs d'utilisation calcique, on note dans le sérum et dans certaines régions du tibia une diminution de la teneur en calcium et en acide citrique. Par contre, la phosphatémie s'élève. L'introduction dans ce régime de lactose ou de vitamine D prévient l'apparition de ces troubles.

Un régime équilibré, de teneur convenable en calcium et en phosphore mais privé de facteurs exogènes de l'utilisation du calcium, provoque des perturbations de la calcémie et de l'ossification, semblables à celles observées chez des animaux carencés en calcium (2). Dans ce travail nous recherchons si ce régime conduit également à d'autres troubles du rachitisme classique tels que la diminution de la teneur du sérum en phosphore minéral et en acide citrique, et l'abaissement dans l'os, des taux de calcium et d'acide citrique.

Conditions expérimentales. — 48 rats albinos âgés de 21 jours, sont répartis en trois lots équivalents, lots nommés « témoin », « lactose » et « vitamine D », selon le caractère particulier des régimes qui, tous, renferment 580 mg de calcium et 360 mg de phosphore pour 100 g. Le régime « témoin » comprend en pour-cent : amidon de blé, 69; caséine purifiée, 18; huile d'arachide, 8; mélange salin, 3; H_2KPO_4, 0,5; mélange vitaminique, 1; acétate d'axérophtol, 0,0002; O_2Ti, 0,5. Les régimes « lactose » et « vitamine D » diffèrent du précédent par la substitution de 20 % de lactose à la même proportion d'amidon, ou par l'incorporation de 500 U. I. de calciférol à 100 g de régime.

Les animaux de chaque lot sont sacrifiés par groupe de huit après avoir reçu leur régime respectif pendant un ou trois mois. Le phosphore, le calcium et l'acide citrique sont dosés dans le sérum. Le calcium et l'acide citrique sont dosés dans les régions suivantes du tibia : « épiphysaire », partie proximale qui comprend l'épiphyse et le cartilage de conjugaison, « métaphysaire » prélevée sous la ligne d'ossification correspondant environ au 1/5e de la longueur du tibia, et « diaphysaire », longue d'environ 10 mm, découpée dans la région médiane.

Résultats. — La calcémie des animaux du lot « témoin » est abaissée après un mois d'administration du régime et reste abaissée après trois mois. Il n'en est pas de même pour la phosphatémie encore normale à la fin du premier mois d'expérience et nettement très augmentée au troisième mois. La présence de lactose ou de vitamine D dans le régime prévient ces

troubles. Enfin, la teneur du sérum en acide citrique des rats du régime « témoin » est constamment inférieure à celle des animaux des deux autres lots (tableau).

Influence du lactose et de la vitamine D sur la composition du sérum et sur le poids et la composition du tibia.

Mois de régime.....		1 mois.			3 mois.	
Lots..............	Témoin.	Lactose.	Vit. D.	Témoin.	Lactose.	Vit. D.
Composition du sérum (mg/100 cm³) :						
Phosphore......................	11,1	11,3	11,5	14,6	10,9	10,8
Calcium........................	6,5	9,8	10,2	6,8	11,6	11,1
Acide citrique..................	3,1	4,3	4,1	2,4	3,4	3,1
Poids du tibia sec et dégraissé (mg)...	125	142	158	230	300	329
Composition du tibia (mg/g) :						
Calcium — Épiphyse.........	111	163	170	180	195	196
Calcium — Métaphyse........	178	206	200	205	228	224
Calcium — Diaphyse.........	230	240	236	242	248	250
Acide citrique — Épiphyse.........	3,2	5,3	6	5	8,8	9,7
Acide citrique — Métaphyse........	3,3	4,2	4,8	3,5	4,6	4,6
Acide citrique — Diaphyse.........	3,6	3,8	3,9	3,6	3,7	3,9

On observe avec le régime « témoin » un retard dans le développement pondéral de l'os sec et dégraissé. Mais les teneurs en calcium et en acide citrique varient avec la durée de l'expérience. A la fin du premier mois, on note, d'un lot à l'autre, dans les régions « épiphysaire » et « métaphysaire » des différences importantes entre les taux de ces constituants. Chez les animaux « témoin », la faible teneur en calcium de la région « épiphysaire » s'accorde bien avec les résultats de l'examen histologique de cette région, notamment avec l'épaississement du cartilage de conjugaison (²).

Après trois mois d'expérience, les différences entre les lots s'atténuent surtout en ce qui concerne la calcification : le taux de calcium dans les régions « épiphysaire » et « métaphysaire » des tibias des rats « témoin » est très proche de celui des animaux des autres lots.

Pour la diaphyse, soulignons la remarquable stabilité en toutes circonstances, de la composition chimique.

Discussion. — De toutes les perturbations observées chez les rats « témoin » une seule était inattendue : l'élévation de la phosphatémie. C'est en effet une hypophosphatémie qui accompagne les autres troubles classiques du rachitisme, troubles ci-dessus rapportés, tandis que l'hyperphosphatémie est caractéristique d'une hypoparathyroïdie.

Il est classique de déduire le degré de calcification des os de la valeur du produit des concentrations du sérum en ions PO_4^{---} et Ca^{++}. Pour les

rats « témoin », après un mois de régime, cette valeur, d'environ 70, est faible et la minéralisation du tibia est insuffisante. Lorsque, chez les rats de ce même lot, le produit $(Ca^{++}) \times (PO_4^{---})$ atteint, après trois mois, une valeur approximativement normale de l'ordre de 100, la calcification du tibia est correcte. Néanmoins, l'examen sommaire de cet os laisse entrevoir une ossification anormale.

En ce qui concerne le sérum, la concentration en acide citrique est indépendante de la concentration en calcium, la première diminuant avec l'âge, pendant que la seconde est stable. Ce manque de corrélation entre l'évolution des taux de calcium et d'acide citrique sériques avait déjà été signalé ([3]). Notons également le désaccord entre les variations des teneurs en acide citrique du sérum et de la région « épiphysaire » : l'une diminue tandis que l'autre augmente.

Comme le fait la vitamine D, le lactose accroît la teneur en acide citrique de l'os et du sang, comme celle des urines ([4]). Ces composés ne sont pas les seuls à agir sur le métabolisme de cet acide. Ainsi, il a été montré récemment que certaines vitamines du groupe B élèvent les concentrations en acide citrique des urines et du sérum, tandis que leur action sur la teneur de l'os en cet acide est faible ([5]). Donc, l'accroissement de la production d'acide citrique correspond, dans les cas les plus divers, à un fonctionnement plus intense.

(*) Séance du 30 avril 1962.

([1]) Avec l'assistance technique de Mlle H. Saussay.

([2]) Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2587.

([3]) H. C. Harrison, H. E. Harrison et E. A. Park, *Amer. J. Physiol.*, 192, 1958, p. 432.

([4]) Y. Dupuis, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1957.

([5]) H. F. De Luca, G. Guroff, H. Steenbock, S. Reiser et M. R. Manatt, *J. Nutr.*, 75, 1961, p. 175.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition*, 16, *rue de l'Estrapade, Paris* 5e.)

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *L'influence d'un son émis sur une oreille sur l'intelligibilité de la parole écoutée sur l'oreille contralatérale.* Note (*) de M. **René Lehmann**, transmise par M. Camille Gutton.

Nous savons que lorsque la parole est entendue en présence d'un bruit quelconque (bruit blanc, bruit à spectre étroit, fréquences pures, etc.), l'intelligibilité dépend principalement des paramètres suivants :

— niveau d'émission et spectre transmis relatifs à la parole;

— niveau d'émission et spectre transmis relatifs au bruit masquant.

Cela revient à dire que l'intelligibilité est fonction des rapports signal/bruit dans diverses bandes de fréquences et du mode d'écoute des stimuli (haut-parleur en champ libre ou écouteurs, par voie mono ou binaurale). Les

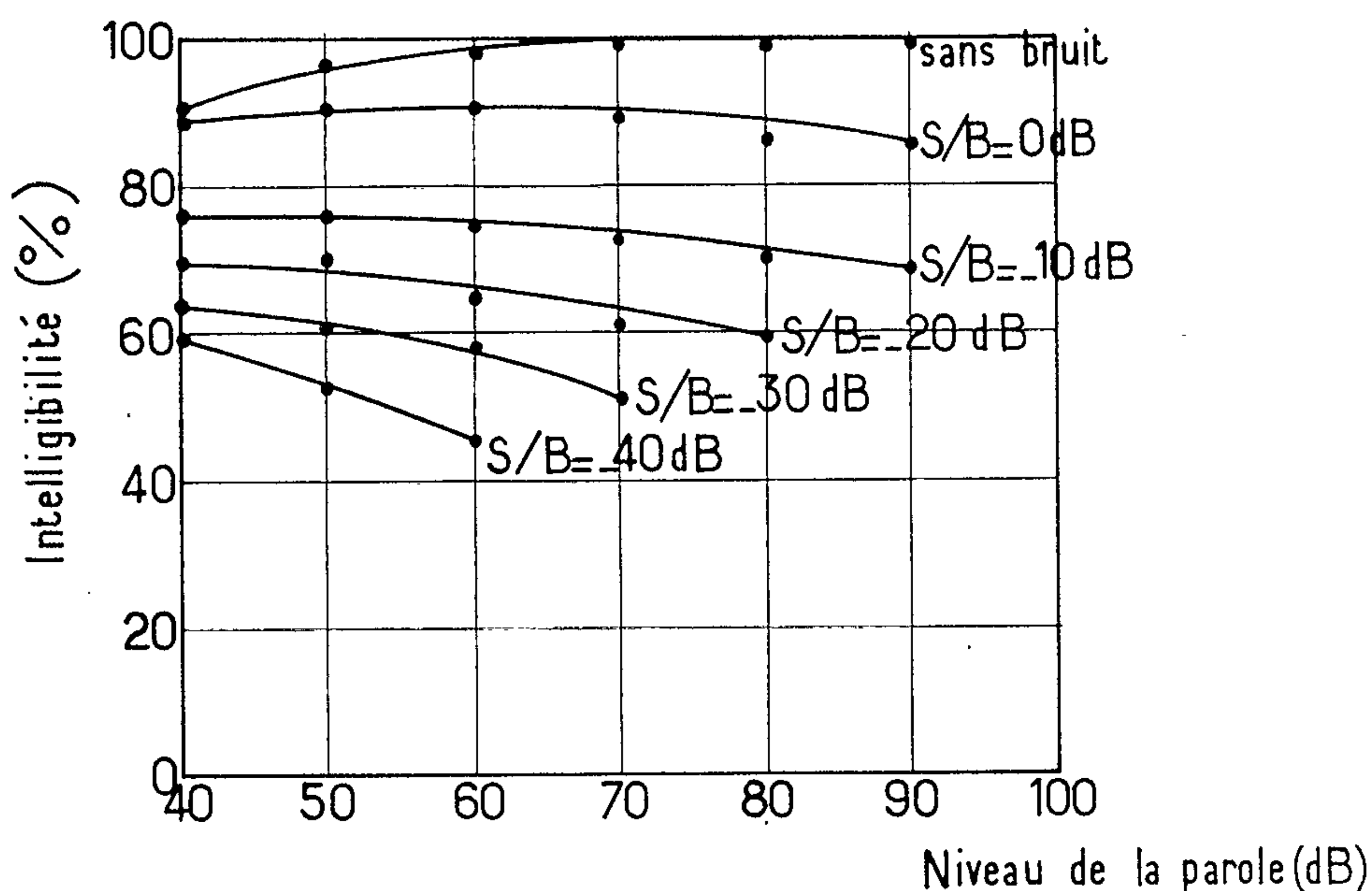


Fig. 1. — Variation de l'intelligibilité (mots dissyllabiques), la parole et le bruit blanc de masque étant envoyés simultanément dans les oreilles opposées.

phénomènes d'intégration ne sont évidemment pas les mêmes dans tous les cas et l'on conçoit que l'intelligibilité puisse varier, pour des niveaux physiques d'émission constants, en fonction de ces divers paramètres. En particulier, on peut se demander ce que devient l'intelligibilité dans le cas où les deux stimuli sont envoyés simultanément, mais séparément, dans les deux oreilles. De cette façon, les auditeurs reçoivent l'information dans une oreille et le bruit de masque dans l'oreille contralatérale. A cet égard, la figure 1 montre les résultats obtenus pour des mots dissylla-

biques émis à des niveaux croissants, pour divers rapports signal/bruit blanc (entre o et — 40 dB), pour des sujets otologiquement normaux âgés de 25 à 30 ans qui recevaient chacun 100 mots (moyenne de cinq essais). La décroissance de l'intelligibilité est alors beaucoup plus lente que dans le cas de la présentation simultanée des deux stimuli dans les deux oreilles et la gêne est nettement plus faible : la localisation ne se fait plus au centre du crâne, mais tend à se faire inconsciemment du côté où le niveau subjectif est le plus élevé et la source apparente de la parole a de plus en plus tendance à s'apparenter avec celle du bruit, lorsque le niveau de ce dernier augmente.

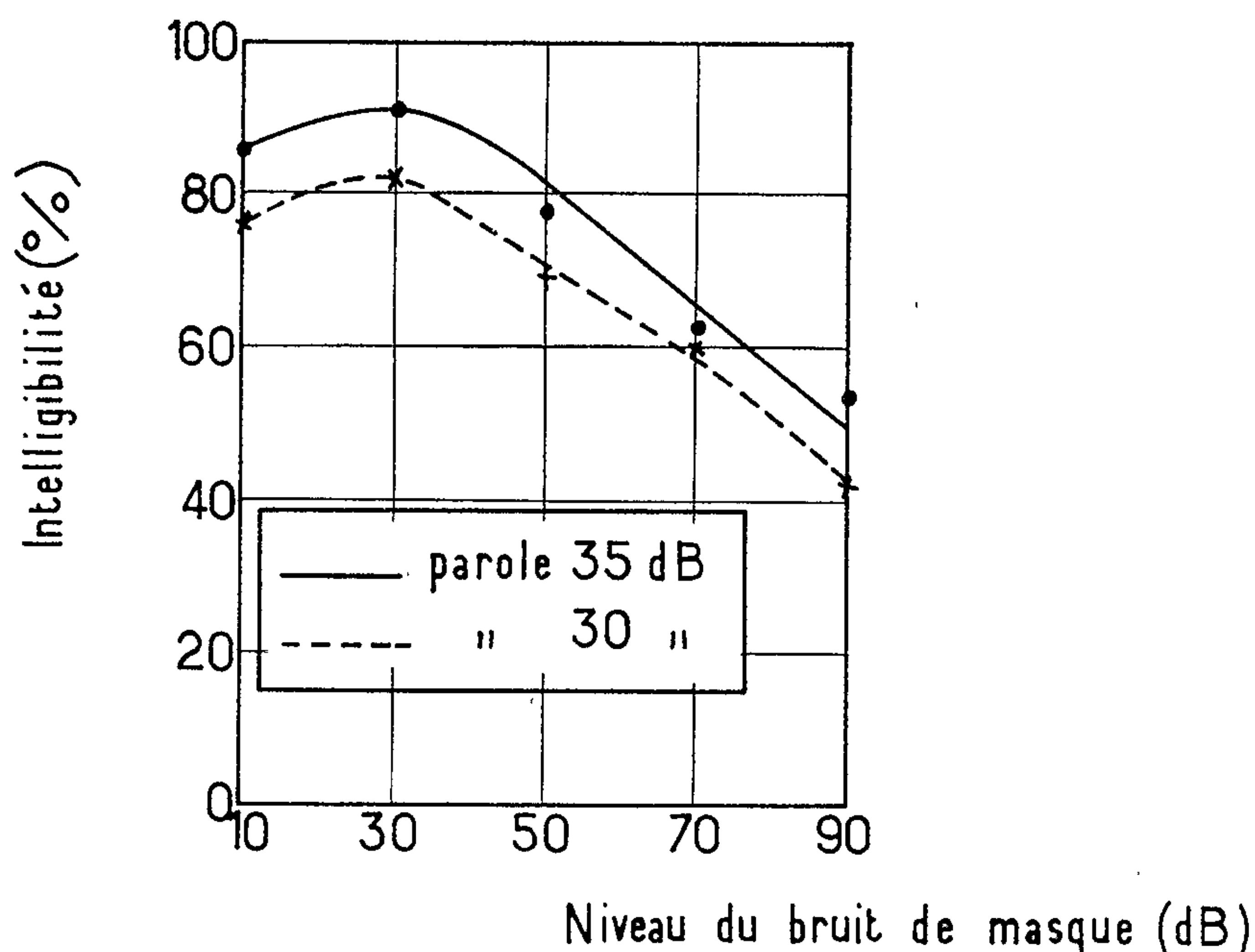


Fig. 2. — Variation de l'intelligibilité (mots dissyllabiques) en fonction du niveau d'un bruit blanc de masque envoyé sur l'oreille contralatérale.

A la suite de travaux exécutés par Egan [1], nous avons recherché avec précision la variation de l'intelligibilité, pour des niveaux d'émission de la parole peu élevés auxquels ne correspond pas une intelligibilité totale, en fonction du niveau d'un bruit blanc de masque appliqué simultanément sur l'oreille contralatérale. Nous avons alors observé (*fig.* 2), pour des niveaux du signal et du bruit pratiquement égaux, une légère mais très nette augmentation de l'intelligibilité qui ne peut être due qu'à une augmentation de la sonie [2] de la parole. Cette augmentation de sonie peut s'expliquer, soit par une action stimulatrice du bruit blanc sur la musculature de l'oreille moyenne contralatérale, soit par un phénomène de sommation de sonie. De plus, cette augmentation de l'intelligibilité n'a pu être produite en stimulant l'oreille à l'aide de fréquences pures, sauf aux fréquences 125 et 250 Hz auxquelles nous avons pu noter une

très légère augmentation. Il semble donc qu'on puisse en conclure que cette action stimulatrice ne se produit que pour des sons mettant en mouvement un nombre suffisant de fibres nerveuses (ce qui est le cas pour un bruit blanc ou pour un son pur de basse fréquence).

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) J. P. EGAN, *J. Acous. Soc. Amer.*, 1948, p. 58).

(2) *Sonie* : caractère de la sensation auditive lié à la pression acoustique du son.

NUTRITION. — *La thyroïde au cours de la carence en pyridoxine chez le Rat.* Note (*) de M. **Paul Delost** et Mlle **Thérèse Terroine** ([1]), transmise par M. Robert Courrier.

La carence en pyridoxine produit deux catégories de troubles au niveau de la thyroïde du Rat : un arrêt du développement du volume de la glande dès la 3e semaine de la carence légère, qui est dû à la sous-alimentation provoquée par la carence; un ralentissement de la stimulation thyréotrope, particulièrement important à la période terminale de la carence aiguë, qui est en grande partie consécutif à la carence elle-même.

Les glandes endocrines paraissent lésées d'une manière dissemblable par la carence en pyridoxine. Si l'appareil génital mâle est profondément touché par cette carence, aussi bien la lignée séminale que la glande interstitielle [([2]), ([3])], il n'en est pas de même pour la surrénale, qui présente seulement une diminution pondérale sans modifications histologiques à la période terminale de la carence aiguë ([4]). A part Sure ([5]), qui a mentionné des variations pondérales peu significatives de la thyroïde chez des rats carencés en pyridoxine, l'étude systématique de la glande thyroïde

Valeurs des tests histophysiologiques thyroïdiens chez les carencés (C), *témoins* ad libitum (T) *et témoins restreints* (R), *aux différents stades de la carence en pyridoxine.*

Semaines de traitement et âge (jours).	Lots.	Poids du corps (g).	Tests histophysiologiques. A %.	S.	E %.	$\frac{d}{n}$.	C %.
			Carence légère.				
2 (36)......	T	100,0 ± 2,46	67,99 ± 2,76	303,7 ± 21,8	71,5 ± 1,21	1,59 ± 0,07	8,71 ± 0,88
	R	93,8 ± 3,50	63,98 ± 1,88	293,7 ± 14,6	69,0 ± 1,76	1,77 ± 0,06	8,78 ± 1,01
	C	68,7 ± 4,00	52,77 ± 2,08	282,5 ± 15,0	58,2 ± 1,00	1,90 ± 0,03	13,02 ± 0,89
3 (43)......	T	125,0 ± 9,00	63,05 ± 1,17	334,8 ± 15,7	60,7 ± 1,83	1,74 ± 0,04	9,66 ± 1,29
	R	96,1 ± 2,28	59,34 ± 2,78	307,6 ± 18,4	60,7 ± 3,40	1,84 ± 0,10	10,48 ± 1,33
	C	58,5 ± 2,75	52,42 ± 2,93	258,3 ± 10,7	57,4 ± 3,29	1,93 ± 0,07	11,73 ± 1,30
4 (50)......	T	167,5 ± 8,53	60,49 ± 2,31	364,5 ± 11,3	59,5 ± 1,69	1,85 ± 0,09	12,15 ± 0,86
	R	115,7 ± 3,07	48,23 ± 1,84	240,9 ± 6,6	58,0 ± 1,39	2,05 ± 0,05	13,95 ± 0,98
	C	74,7 ± 6,69	44,67 ± 1,21	253,7 ± 19,1	51,7 ± 1,30	2,16 ± 0,09	14,56 ± 1,30
			Carence aiguë.				
4 (51)......	T	168,8 ± 6,60	70,35 ± 1,43	346,5 ± 22,3	68,6 ± 2,89	1,74 ± 0,06	5,51 ± 0,54
	R	108,0 ± 4,54	54,72 ± 1,35	267,5 ± 13,4	60,0 ± 1,56	1,93 ± 0,06	9,78 ± 0,87
	C	68,7 ± 1,83	52,41 ± 4,42	298,2 ± 18,3	58,1 ± 2,41	2,02 ± 0,13	14,22 ± 2,29
5 (58)......	T	177,5 ± 10,92	68,94 ± 3,38	375,0 ± 9,7	66,7 ± 3,82	1,75 ± 0,07	8,79 ± 1,40
	R	125,0 ± 2,86	62,52 ± 1,90	282,8 ± 8,0	67,4 ± 1,72	1,82 ± 0,07	7,99 ± 0,78
	C	72,4 ± 3,04	56,98 ± 4,78	271,6 ± 18,7	60,2 ± 5,07	1,86 ± 0,14	9,65 ± 1,18
7 (73)......	T	221,6 ± 16,71	81,07 ± 2,17	429,1 ± 25,5	76,2 ± 3,77	1,59 ± 0,05	5,51 ± 1,06
	R	154,8 ± 5,12	63,53 ± 1,49	285,5 ± 20,6	66,5 ± 1,55	1,73 ± 0,05	7,91 ± 0,58
	C	66,0 ± 4,04	41,35 ± 6,27	289,5 ± 26,3	48,7 ± 3,90	2,35 ± 0,18	17,34 ± 2,46

au cours de cette carence vitaminique n'avait pas été faite jusqu'à maintenant. Nous rapportons ici les effets de la carence en pyridoxine sur l'activité histologique de la thyroïde du rat pendant le développement post-natal.

Techniques. — 127 rats mâles Wistar de souche C. F., âgés de 21 jours au début de l'expérience, sont répartis en trois lots : témoins nourris *ad libitum* (T), témoins restreints (R) qui absorbent chaque jour la même quantité d'aliments que les carencés, carencés en pyridoxine (C). Sacrifiés après 2, 3, 4, 5 et 7 semaines de traitement, les rats, carencés et témoins, sont divisés en deux séries basées sur les symptômes extérieurs de la carence : la première série (2, 3 et 4 semaines) correspond a une carence légère et la seconde série (4, 5 et 7 semaines) à une carence aiguë. L'activité thyroïdienne a été appréciée par l'examen histologique classique et par divers tests histophysiologiques : somme des surfaces exprimées en centièmes de millimètres carrés de la plus grande section transversale de chaque lobe thyroïdien (S), pourcentage d'épithélium (E %), pourcentage de colloïde (C %), index mitotique (d/n) et pourcentage global d'activité (A %) calculé sur les quatre tests précédents.

Résultats. — Comme l'indiquent les diverses valeurs du test S, qui donne une évaluation du volume de la thyroïde, on peut considérer que le développement volumétrique de la thyroïde est totalement arrêté chez les rats carencés en pyridoxine dès la 3e semaine de la carence légère, alors que chez les témoins *ad libitum* il se poursuit jusqu'à l'âge de 73 jours; la différence est de l'ordre de 20 à 30 %. Toutefois, ce blocage du développement de la glande, qui est parallèle au blocage du poids corporel, ne doit pas être mis sur le compte de la carence, mais sur celui de la sous-alimentation que celle-ci entraîne rapidement, puisque chez les témoins restreints, l'arrêt du développement de la thyroïde est absolument identique à celui des carencés (différences statistiquement non significatives pour le test S). La comparaison des autres tests histophysiologiques montre que l'état de stimulation de la thyroïde par l'hormone thyréotrope est, à tous les stades de la carence, très inférieur chez les carencés par rapport aux témoins *ad libitum* (différences statistiquement hautement significatives, $0{,}001 < p < 0{,}01$). Cependant, l'importance de cette inhibition est variable en fonction du stade de la carence; ainsi à la 2e, 3e, 4e et 5e semaine de la carence, le pourcentage d'activité (A %) est inférieur de 17 à 26 % à celui des témoins *ad libitum*, ce qui correspond à une faible stimulation mais non à une atrophie; alors que dans la période terminale de la carence aiguë, à la 7e semaine, l'inhibition est très importante, le test A % étant inférieur de 49 %. La diminution de la stimulation thyréotrope au cours de la carence B_6 n'est pas due exclusivement à la carence elle-même; en effet, à certains stades (4e et 7e semaines) la stimulation thyréotrope est faible chez les témoins restreints, ce qui laisse supposer

que la sous-alimentation intervient dans ces phénomènes d'inhibition; en partie seulement, car au début de la carence légère (2e semaine) et surtout à la fin de la carence aiguë (7e semaine), l'inhibition est beaucoup plus marquée ches les carencés que chez les témoins restreints et cela d'une manière hautement significative ($0,001 < p < 0,01$).

En conclusion, la carence en pyridoxine produit donc des lésions endocriniennes qu'on peut ranger dans l'ordre décroissant suivant : très forte atteinte de l'appareil génital mâle (lignée séminale et glande interstitielle), important ralentissement de l'activité thyréotrope, troubles légers au niveau de la surrénale; ces différents phénomènes d'inhibition étant surtout apparents à la période terminale de la carence aiguë.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) Avec la collaboration de Mme Hélène Delost et de Mlles Anne-Marie Vincent, L. F. Buisson et S. Miguet.

(2) P. Delost et T. Terroine, *J. Physiol.*, Paris, 53, 1961, p. 323.

(3) P. Delost et T. Terroine, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1513.

(4) P. Delost et T. Terroine, 30e *Réunion des Physiologistes de Langue française*, Nancy, 1962.

(5) B. Sure, *Endocrinology*, 23, 1938, p. 575.

(*Laboratoire de Physiologie animale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand* et *Centre de Recherches du C. N. R. S. sur la Nutrition, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Accumulation de corticostérone dans les autogreffes surrénaliennes de rats sous l'influence de certaines doses d'hormone corticotrope.* Note de M. **Bernard Koch**, Mme **Cécile Mialhe-Voloss** et M. **Fred Stutinsky**, présentée par M. Robert Courrier [1].

Chez le Rat hypophysectomisé porteur d'une autogreffe de surrénale, l'injection de certaines doses d'ACTH provoque dans la glande greffée une concentration maximale de corticostérone supérieure à celle d'une surrénale *in situ* chez le Rat hypophysectomisé témoin. Ce résultat est semblable à celui observé sous l'effet de l'ACTH endogène libéré par une agression.

Dans un travail antérieur [2], nous avons montré que, chez le Rat porteur d'une autogreffe surrénalienne, soumis ou non à un «stress», la concentration de la corticostérone surrénalienne semble indépendante de celle de l'hormone circulante, alors que chez le Rat normal, le rapport entre les deux concentrations est en général constant [Holzbauer et coll. [3]]. Ce déséquilibre semble être dû à une modification du fonctionnement surrénalien, mais le rôle possible de l'hypophyse méritait aussi d'être précisé. On sait en effet, que l'hypophyse de rats à surrénales énucléées présente une concentration d'hormone corticotrope (ACTH) supérieure à la normale [Fortier et coll. [4]], et que l'hypophyse de rats surrénalectomisés est particulièrement sensible à l'agression [Hodges et coll. [5]]. Pour estimer la part éventuelle de l'hypophyse dans l'effet du « stress », nous avons injecté des doses variables d'ACTH à des animaux porteurs d'autogreffes surrénaliennes et hypophysectomisés. De plus, cette étude nous a permis de préciser le comportement du tissu surrénalien régénéré et celui du tissu surrénalien normal en réponse à une quantité déterminée d'ACTH.

Matériel et méthodes. — Nous avons utilisé 97 rats mâles de 200 ± 20 g, 52 d'entre eux sont porteurs d'une autogreffe surrénalienne. Les conditions opératoires et expérimentales sont identiques à celles que nous avons décrites précédemment [2]. Les animaux sont hypophysectomisés, et 24 ± 3 h après l'opération les deux groupes d'animaux, normaux et greffés sont répartis en quatre lots :

1 et 3 : Rats normaux témoins et rats greffés témoins.

2 et 4 : Rats normaux et rats greffés recevant en injection intraveineuse, sous légère anesthésie à l'éther des doses de 0,5, 1, 2, 4 et 8 mU d'ACTH U. S. P. standard/100 g, et sacrifiés après 15 mn.

Résultats. — Le tableau résume les résultats obtenus :

				Corticostérone.		
					Surrénales	
Lot.	ACTH (mU/100 g).	Nombre d'animaux.	Poids des surrénales (mg).	µg/100 ml plasma.	µg/g.	µg/animal.
1...	0	13	34,6 ± 2,4	6,3 ± 0,4	6,2 ± 0,5	0,18
2...	0,5	2	28,8	17,5	10,2	0,21
	1	12	31,4 ± 2,4	29,5 ± 1,9	9,3 ± 1,0	0,26
	1,5	3	26,6 ± 2,4	28,0 ± 2,7	27,0 ± 1,8	0,77 ± 0,04
	2	8	26,6 ± 2,1	33,0 ± 1,8	33,0 ± 1,7	0,90 ± 0,05
	4	4	25,2 ± 1,6	30,0 ± 3,0	30,0 ± 2,6	0,75 ± 0,10
	8	3	28,7 ± 2,3	28,6 ± 1,4	31,8 ± 0,6	0,91 ± 0,09
3...	0	14	12,3 ± 0,8	5,8 ± 0,4	4,7 ± 0,7	0,06
4...	0,5	4	9,8 ± 1,0	9,2 ± 0,8	8,0 ± 1,4	0,08
	1	11	10,1 ± 0,9	13,8 ± 1,0	18,1 ± 2,0	0,17
	2	10	10,8 ± 0,7	21,7 ± 1,2	65,3 ± 5,0	0,71 ± 0,08
	4	9	9,8 ± 1,3	15,8 ± 1,1	64,0 ± 4,7	0,62 ± 0,07
	8	4	10,4 ± 2,4	17,0 ± 2,8	60,0 ± 4,4	0,61 ± 0,10

Quelle que soit la dose d'ACTH injectée, la quantité de corticostérone plasmatique est toujours inférieure chez le Rat greffé. Chez le Rat normal, on atteint un maximum (30 µg/100 ml) avec l'injection de 1 mU d'ACTH; chez le Rat greffé, le maximum moins élevé (20 µg/100 ml), n'est atteint que pour une dose de 2 mU d'ACTH.

La concentration de la corticostérone de la surrénale du rat hypophysectomisé est légèrement plus basse dans la greffe que dans la glande *in situ*. Pour 0,5 mU d'ACTH les concentrations restent semblables dans les deux groupes. Avec des doses égales ou supérieures à 1 mU la concentration de la corticostérone du greffon est supérieure à celle de la surrénale normale. L'effet maximal est obtenu à partir de 2 mU d'ACTH et la concentration de la corticostérone du greffon est alors deux fois plus importante que celle de la surrénale normale.

Discussion et conclusions. — La concentration de la corticostérone surrénalienne des rats témoins, porteurs d'une autogreffe surrénalienne et hypophysectomisés depuis 24 h, n'est pas supérieure à celle du rat normal témoin, hypophysectomisé, examiné dans les mêmes conditions; dans les expériences de « stress », les surrénales des rats témoins greffés présentent une concentration égale à cinq fois celle de la surrénale des rats témoins normaux. Cette différence pourrait être due à l'augmentation de la concentration de l'ACTH hypophysaire des rats greffés comme le suggèrent les expériences de Fortier ([4]), et à son excrétion accrue comme le font penser les expériences de Hodges et coll. ([5]).

Pour des doses inférieures à 2 mU, la surrénale greffée réagit moins bien aux injections d'ACTH qu'une glande normale : la quantité totale de corticostérone synthétisée par animal est plus basse chez le porte-greffe que chez

l'animal normal. C'est pour des doses supérieures à 2 mU d'ACTH que l'on retrouve les résultats obtenus au cours du « stress » ([2]). La concentration de la corticostérone du greffon devient alors deux fois supérieure à celle de la surrénale normale.

Il faut cependant souligner que, quelle que soit la dose d'ACTH utilisée, on n'atteint jamais les concentrations de corticostérone obtenues avec l'ACTH endogène libérée au cours de l'agression. Cette différence pourrait être due à ce que l'ACTH standard n'est pas identique à l'ACTH de rat, mais des essais faits avec des extraits hypophysaires de rat nous font plutôt penser qu'il s'agit d'une différence dans les modalités de la libération de l'ACTH par l'hypophyse *in situ* au cours de l'agression.

Qu'il s'agisse d'ACTH endogène ou exogène, on se trouve en présence d'une déficience de l'excrétion de la corticostérone et d'une accumulation de l'hormone dans la surrénale greffée. L'accumulation de la corticostérone dans nos conditions expérimentales ne peut donc être attribuée à une hypersensibilité de l'hypophyse de l'animal porteur d'une autogreffe, et il semble que nous soyons en présence d'un phénomène local.

Les expériences en cours, d'une part, chez l'animal à surrénales énucléées, d'autre part, chez l'animal privé d'une seule surrénale, confirment l'hypothèse suivant laquelle le greffon libère difficilement la corticostérone synthétisée dans la surrénale. Ce trouble fonctionnel peut être dû à une vascularisation néoformée déficiente; mais nos résultats suggèrent aussi que la médullo-surrénale ou l'innervation sympathique pourraient freiner l'augmentation de la concentration de la corticostérone surrénalienne ([6]).

([1]) Avec la collaboration technique de L. Mengus.

([2]) B. Koch, C. Mialhe et F. Stutinsky, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 744.

([3]) M. Holzbauer et M. Vogt, *J. Physiol. London*, 139, 1957, p. 294.

([4]) Cl. Fortier et J. De Groot, *Amer. J. Physiol.*, 196, 1959, p. 589.

([5]) J. R. Hodges et J. Vernikos-Danellis, *Acta Endoc.*, 39, 1962, p. 79.

([6]) Travail exécuté en partie avec l'aide du fond de développement de la Délégation générale à la Recherche scientifique, Convention n° 6-FR-152.

(*Laboratoire de Physiologie générale,*
Faculté des Sciences, 2, *rue Boussingault, Strasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Évolution et signification du tissu phagocytaire chez les Astérides.* Note (*) de M. **Robert Delavault**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Astérides, un tissu remplit les gonades après l'expulsion des gamètes; il résorbe les éléments germinaux non évacués. Chez les espèces à développement larvaire condensé, ce tissu reprend de l'importance quand les conditions ambiantes deviennent défavorables. Dans tous les cas, les produits de dégradation servent de réserves nutritives.

Le tissu « vésiculeux », observé pour la première fois par Giard ([1]) chez les Échinides, et auquel Caullery et Siedlecki ([2]) attribuent un rôle phagocytaire, a été retrouvé chez les Astérides [Bacci ([3]), Delavault et Cognetti ([4])]. Quels que soient l'espèce et le sexe des gonades, il apparaît après l'émission des produits génitaux et participe à la résorption des gamètes non évacués. Mais des études récentes [Cognetti et Delavault ([5])] ont établi qu'à cette règle s'en ajoute une autre qui s'applique aux ovaires et aux glandes hermaphrodites de certaines espèces. Chez celles-ci, le tissu phagocytaire est une formation quasi *permanente*, dont l'activité devait être élucidée.

C'est pourquoi j'ai suivi l'évolution de ce tissu chez des *Asterina gibbosa* hermaphrodites pêchées à Dinard à différents mois de l'année, dans la période comprise entre l'époque où les gonades contiennent déjà de très gros ovocytes [Delavault ([6])], c'est-à-dire en novembre, et celle qui précède la ponte, laquelle a lieu en mai-juin. J'ai ensuite observé l'évolution du tissu phagocytaire chez des *Asterina* élevées en captivité à différentes températures.

Évolution normale. — En novembre, 10 individus ont été examinés. Chez tous, les gonades contiennent de gros ovocytes, avec, çà et là, de minuscules îlots de tissu vésiculeux (*photo* 1).

C'est en janvier que, chez certains animaux, ce tissu commence à manifester de l'importance; il apparaît sous forme de poussées plus ou moins développées (*photo* 2). Cet aspect des gonades existait chez 2 individus parmi les 11 étudiés.

Au mois de février, le tissu phagocytaire prend une très grande extension; on observe aussi des ovocytes en voie de résorption, ainsi que de jeunes ovocytes (*photo* 3). J'ai pu le contrôler chez 12 *Asterina*, alors que j'en avais opéré 17.

C'est au moins d'avril que le tissu phagocytaire s'estompe considérablement. Il n'en reste plus que quelques vestiges (*photo* 4) que j'ai observés chez 2 individus, sur un total de 8.

Il est donc manifeste que le tissu vésiculeux présente un maximum d'extension et d'activité aux alentours de février. Or c'est précisément à cette date que la température de l'eau est, en général, la plus basse à Dinard [Delavault ([7])]. On peut donc penser que ce sont des conditions

défavorables qui ont entraîné l'apparition et le développement du tissu phagocytaire. C'est pour vérifier cette hypothèse que j'ai élevé des *Asterina* à différentes températures.

Expériences réalisées. — J'ai utilisé trois lots d'animaux, chacun comportant huit unités élevées isolément à 4, 13 et 22° respectivement. Une première gonade est prélevée avant la séparation des élevages, une seconde au bout d'un temps n'ayant pas excédé 25 jours. Les animaux provenaient d'une pêche effectuée fin octobre.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-joint. On voit d'abord que tous les animaux élevés à 13° ont survécu alors qu'une moitié seulement de ceux maintenus à 4 et 22°, vivait encore au bout de 25 jours.

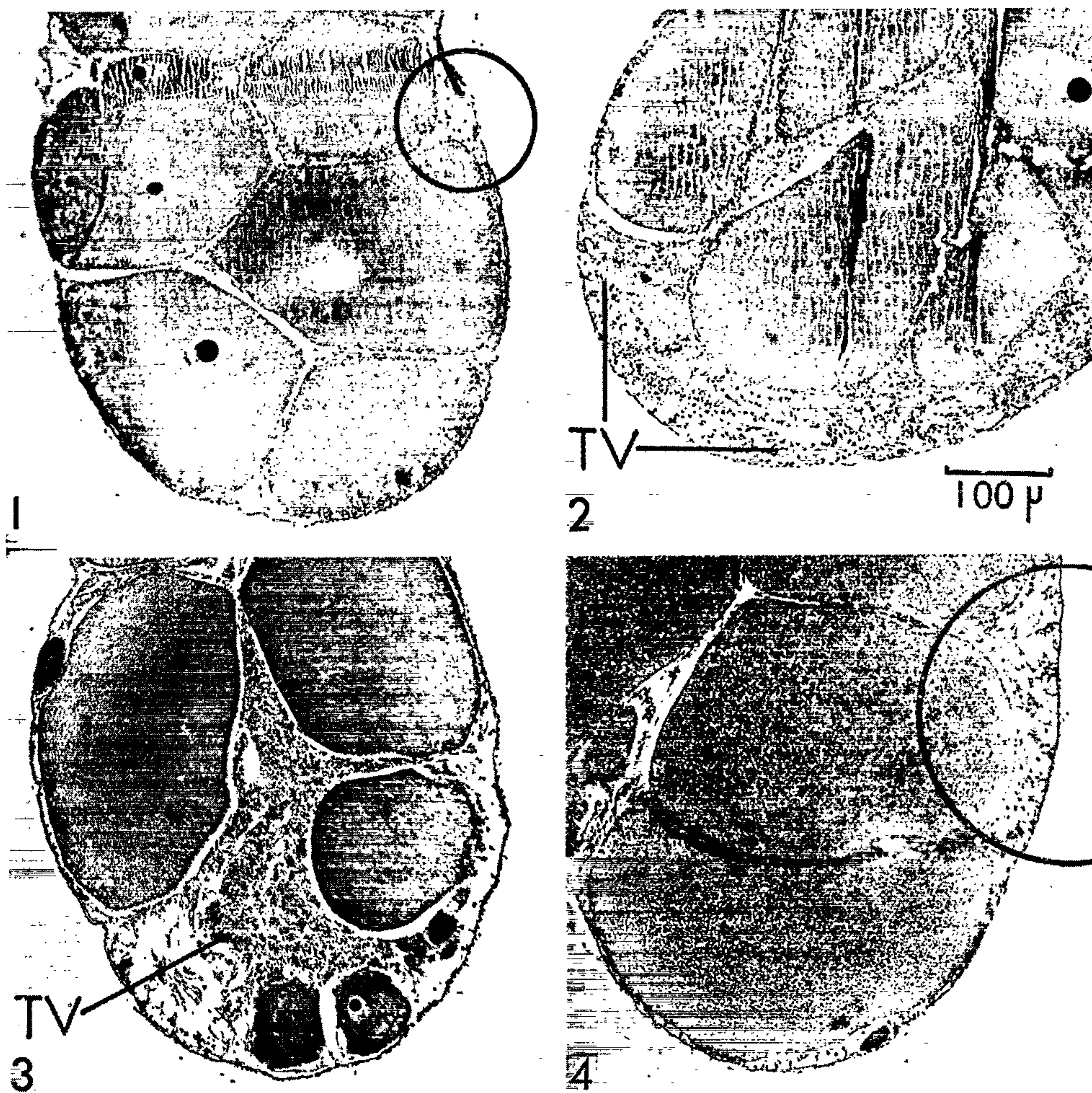
Nombre de Jours		5	6	7	8	16		18		25							
13°	I									—	—	—	—	—	—	—	—
	II									—	—	—	—	—	—	—	—
4°	I					—	—	—	—	—	—	—	—				
	II					—	—	—	—	—	—	—	+				
22°	I	—	—	—	—					—	—	—	—				
	II	—	—	—	+					—	+	+	+				

Apparition du tissu vésiculeux phagocytaire chez des *Asterina gibbosa* élevées à différentes températures. Le nombre de jours indique l'intervalle entre le prélèvement d'une première gonade (I) et celui d'une seconde (II). La présence du tissu phagocytaire est indiquée par le signe +.

En outre, alors que la durée de survie d'une des *Asterina* élevées à 22° n'a pas dépassé 8 jours, elle atteint déjà 16 et 18 jours chez certaines de celles élevées à 4°. Les conditions les plus défavorables sont donc obtenues à 22°.

Or c'est précisément pour cette température que le nombre des individus, dont les secondes gonades présentent du tissu phagocytaire, est le plus important. C'est aussi dans ce lot qu'il apparaît le plus tôt.

Conclusion. — L'hyperdéveloppement saisonnier du tissu phagocytaire chez *Asterina gibbosa* est consécutif à une diminution de la qualité des conditions ambiantes. Cette conclusion formulée à propos d'une espèce à développement larvaire condensé doit être valable pour toutes celles qui en présentent les modalités. L'énorme besoin en vitellus des œufs propres à ces espèces est couvert, pendant la morte-saison, par les produits de dégradation résultant de la phagocytose des ovocytes développés au cours de l'été et de l'automne précédents. Ce processus s'ajoute à celui qu'on connaissait déjà, et au cours duquel, après la ponte, s'effectue aussi la nutrition des nouvelles cellules germinales.



Coupes de gonades d'*Asterina gibbosa*, prélevées en novembre (1), janvier (2), février (3) et avril (4). On voit l'évolution du tissu vésiculeux phagocytaire (T. V.); celui-ci est entouré sur les photos 1 et 4. L'échelle, commune aux quatre photos, est indiquée en 2.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) *Comptes rendus*, 85, 1877, p. 858.

(2) *Comptes rendus*, 136, 1903, p. 496.

(3) *Arch. Zool. Ital.*, 34, 1949, p. 49-73, (*cf.* p. 55 et *fig.* 7, *pl.* II).

(4) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 984.

(5) *Cah. Biol. marine*, 1962 (sous presse).

(6) *Bull. Lab. mar Dinard*, 45, 1959, p. 42-44 (paru 1960).

(7) *Bull. Lab. mar. Dinard*, 1961 (sous presse).

(*Laboratoire de Biologie animale, S.P.C.N.,
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Mise en évidence et modalité de l'autofécondation chez le Ver du fumier* Eisenia fœtida *Sav*. Note (*) de M. **Francis André**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons précisé un certain nombre de points relatifs au problème de l'autofécondation chez le Lombricien *Eisenia fœtida*. Nous avons montré :

1° Que les gamètes d'un individu sont autofertiles ([1]).

2° Que le sperme contenu dans les vésicules séminales est infécond, ce qui exclut toute possibilité d'autofécondation par voie interne. Le sperme, pour être fécond, doit parfaire sa maturation dans les spermathèques ([2]).

3° Qu'un individu élevé isolément, ne s'étant par conséquent jamais accouplé, est dans l'impossibilité de s'autoinséminer. Autrement dit, un individu en activité reproductrice ne peut pas émettre du sperme et le récupérer dans ses propres spermathèques. De ce fait nous pensons que la reproduction uniparentale découverte par Gavrilov en 1935 (dépôt de cocons fertiles par des vers isolés ne s'étant jamais accouplés) ne peut pas s'expliquer par l'autofécondation ([3]).

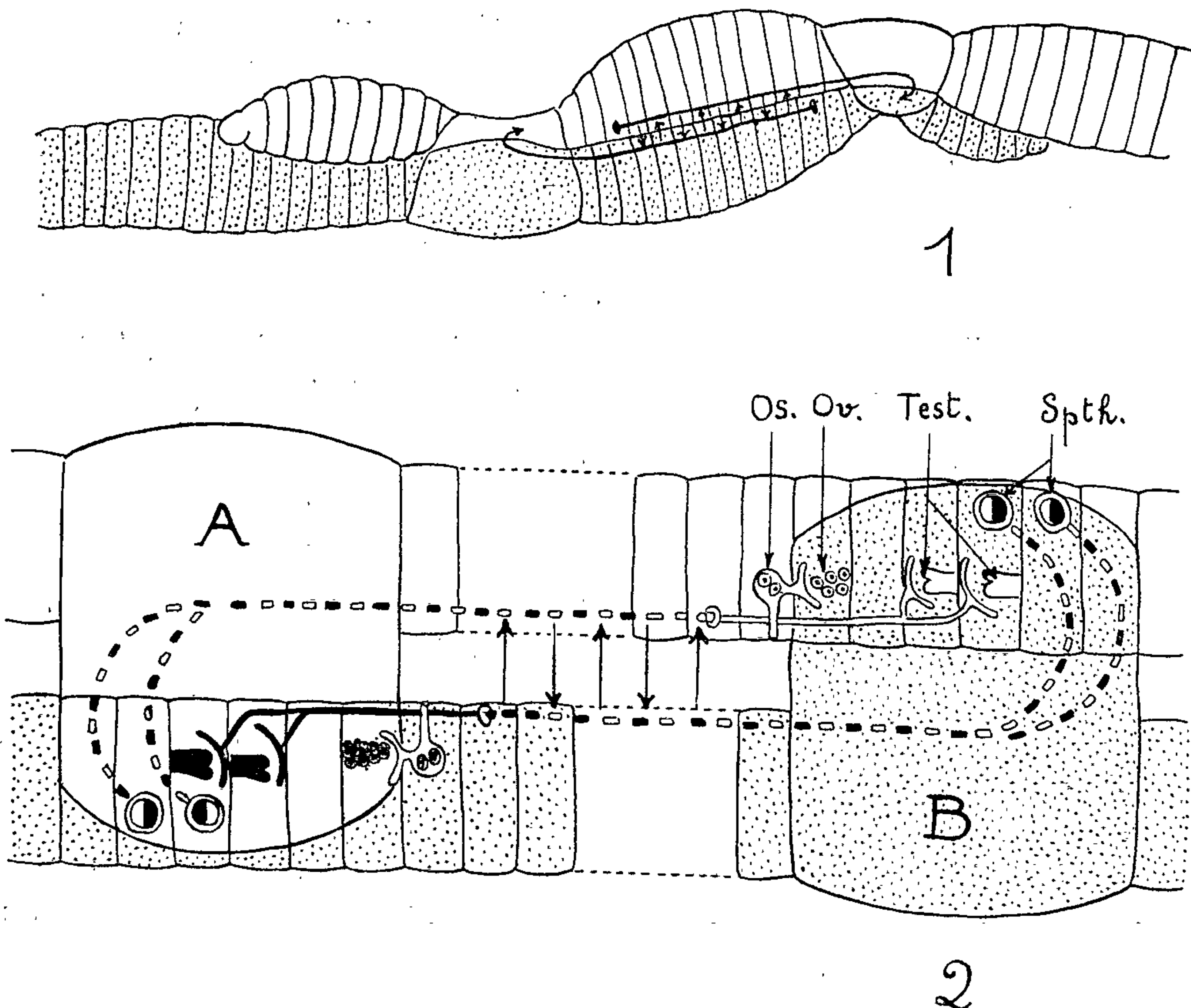
Étant donné ce qui précède, l'éventualité de l'autofécondation se limite à la possibilité d'une autoinsémination au moment de l'accouplement. Webb (1950) a montré que ce phénomène se produit à la suite du mélange du sperme des conjoints chez le Pulmoné *Polygyra septemvolva*. On peut se demander si chez les Vers de terre accouplés, alors que les sillons spermatiques des conjoints sont juxtaposés, le passage du sperme d'un sillon à un autre n'aboutirait pas éventuellement au mélange des spermes (*fig.* 1). Les sillons spermatiques sont de simples dépressions de la paroi ventrale du corps et leur étanchéité n'est peut-être pas parfaite. Dans ces conditions, une partie du sperme émis par un partenaire pénétrerait dans ses propres spermathèques et conduirait à l'autofécondation.

L'expérience suivante montre que chez *Eisenia fœtida* il peut se produire une autoinsémination au moment de l'accouplement et par la suite une autofécondation.

Un individu entier sexuellement mûr élevé isolément, donc non inséminé, est accouplé avec un individu dont les appareils génitaux mâles et femelles ont été enlevés. Le castrat sert uniquement au cours de l'expérience à l'accomplissement mécanique du rapprochement sexuel. Il est bien évident que si le couple a une descendance elle ne peut être attribuée qu'à l'autofécondation. La parthénogenèse, nous l'avons montré, est

toujours abortive chez cet animal ([4]). D'autre part, l'étude des spermathèques de l'individu entier indiquera s'il y a eu ou non autoinsémination.

Sur 17 couples formés, 4 ont déposé des cocons fertiles et 13 ont déposé des cocons stériles.



Schémas matérialisant l'éventualité du mélange des spermes lors de l'accouplement.
1. Vers accouplés; le mélange des spermes s'effectue au niveau des sillons spermatiques juxtaposés.
2. Schéma explicitant le mélange des spermes.
Ov., ovaire; Os., ovisac; Test., testicule; Spth., spermathèques.

Les contrôles histologiques ont confirmé que les castrations avaient été réussies. L'étude des spermathèques a montré que les individus entiers fertiles les avaient pleines tandis que leurs semblables stériles les avaient vides. Il y a donc eu 4 fois sur 17 autoinsémination et autofécondation.

L'autofécondation chez *Eisenia fœtida* est donc une modalité de la reproduction biparentale, à la suite d'une autoinsémination au moment de l'accouplement.

(*) Séance du 30 avril 1962.
(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3096.
(2) *C. R. Soc. Biol.*, séance du 21 février 1962 (sous presse).
(3) *C. R. Soc. Biol.*, séance du 6 avril 1962 (sous presse).
(4) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1341.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

BIOCHIMIE. — *Action de la 5-hydroxytryptamine sur la sécrétion* in vitro *des corticostéroïdes par les capsules surrénales du Rat.* Note (*) de MM. **Marcel Cormier** et **Pierre Jouan**, présentée par M. René Fabre.

H. Rosenkrantz a montré que l'addition de 5-hydroxytryptamine (sérotonine) au liquide d'incubation de coupes de surrénales de différentes espèces d'animaux produit une augmentation de la sécrétion des corticostéroïdes [(1), (2)]. Après perfusion des glandes surrénales du chien hypophysectomisé, A. Verdesca et ses collaborateurs ont conclu que la sérotonine stimule la sécrétion du cortisol (3). De notre côté, nous avons étudié les effets de la sérotonine sur la sécrétion *in vitro* des corticostéroïdes par les surrénales du Rat en raison de la corticoïdogenèse particulière de cet animal.

Des surrénales de rats mâles ont été prélevées sous anesthésie. Chaque paire a été rapidement nettoyée, pesée et coupée en huit quartiers. Huit paires de surrénales ont été utilisées à chaque expérience, quatre pour l'essai témoin, les quatre autres pour l'essai en présence de sérotonine. Les surrénales provenant du même animal ont été réparties dans l'un et l'autre lot. Les surrénales ont été mises à incuber par lots de deux paires dans 2 ml de solution de Krebs, à 37°C, en présence d'oxygène et sous agitation pendant 3 h. Pour les essais en présence de sérotonine, les surrénales ont été placés en incubation dans les mêmes conditions dans 2 ml de liquide Krebs renfermant 150 μg de sérotonine pour 100 mg de surrénales. Les corticostéroïdes libérés ont été extraits par addition au liquide d'incubation de 2 ml de chloroforme. Trois extractions ont été effectuées. Après évaporation des solutions chloroformiques, les stéroïdes ont été séparés par chromatographie sur papier dans le système de solvants : benzène, méthanol, eau (100-50-50) (4) ou dosés par la méthode de A. Gornall et M. Mac Donald (5).

Résultats. — 1. *Qualitatifs.* — La révélation des chromatogrammes par le bleu de tétrazolium suivie d'un séchage à 70°C et de l'examen en lumière de Wood, nous a permis de constater l'action sélective de la sérotonine sur la corticoïdogenèse chez le Rat. La 5-hydroxytryptamine produit en effet une augmentation très nette du stéroïde X_2 (R_f 0,18) et de l'aldostérone (R_f 0,46). Par contre, le stéroïde X_3 (R_f 0,70), la corticostérone (R_f 0,78) et la 11-déhydrocorticostérone (R_f 0,84) ne présentent pas de modifications sensibles. La sérotonine possède donc une action limitée sur la corticoidogenèse mais celle-ci est importante et intéressante à souligner au point de vue biologique, en raison de sa sélectivité. L'action qualitative de la sérotonine est identique à celle que nous avons mise en

évidence après addition d'extraits d'épiphyses au liquide d'incubation de surrénales ([6]).

2. *Quantitatifs.* — Les dosages des corticostéroïdes sécrétés *in vitro* par des surrénales incubées en présence de sérotonine montrent l'augmentation de la corticoïdogenèse (tableau I). Il est intéressant de noter, en raison des constatations précédentes, que celle-ci est secondaire à l'accroissement du stéroïde X_2 et de l'aldostérone.

TABLEAU I.

Taux des corticostéroïdes sécrétés in vitro *par des surrénales de rats après addition de sérotonine au liquide d'incubation.*

Essais n°	Taux des corticostéroïdes (en µg par gramme de surrénales) Surrénales témoins.	Surrénales + Sérotonine.	% d'augmentation.
1	75	109	+45
2	120	156	+30
3	136	171	+25
4	100	125	+25
5	108	175	+62
6	108	140	+29

CONCLUSIONS. — L'addition de sérotonine au liquide d'incubation de coupes de surrénales de rats, produit une augmentation de la sécrétion du stéroïde X_2 et de l'aldostérone. Celle du stéroïde X_3, de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone demeure inchangée. On peut conclure que la sérotonine possède, d'une part une action directe sur la corticoidogenèse et d'autre part un effet particulièrement sélectif. L'activité de la sérotonine est qualitativement identique à celle des extraits d'épiphyses.

Le dosage des stéroïdes indique une augmentation significative de 30 %.

(*) Séance du 30 avril 1962.

([1]) H. ROSENKRANTZ, *Endocrinology*, 64, 1959, p. 355.
([2]) H. ROSENKRANTZ et R. LAFERTE, *Endocrinology*, 66, 1960, p. 832.
([3]) A. VERDESCA, C. WESTERMANN, R. CRAMPTON, W. BLACK, R. NEDELJKOVIC et J. HILTON, *Amer. J. Physiol.*, 201, 1961, p. 1065.
([4]) I. BUSH, *Biochem. J.*, 50, 1952, p. 372.
([5]) A. GORNALL et M. MAC DONALD, *J. Biol. Chem.*, 201, 1953, p. 279.
([6]) P. JOUAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2680.

(*Faculté de Médecine et de Pharmacie, Rennes.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence des acides gras du régime sur la synthèse immédiate des acides gras non saturés chez la Souris.* Note (*) de Mlle **Simonne Rous**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Il est classique d'admettre que les acides gras non saturés sont synthétisés à partir des acides saturés correspondants, tout au moins en ce qui concerne les acides monoéthéniques. Ainsi l'acide oléique et l'acide palmitoléique proviendraient respectivement des acides palmitique et stéarique. La synthèse de ces deux derniers acides s'effectuerait selon deux voies différentes : un premier mécanisme, défini par Wakil comme système non mitochondrial, présiderait à l'élaboration de l'acide en C_{16}. Cette dénomination sous-entend l'existence parallèle d'un deuxième système enzymatique à localisation mitochondriale, qui aurait entre autres fonctions, celle d'allonger l'acide palmitique. En effet, on obtient *in vitro*, en présence de ce système, un mélange où prédomine l'acide stéarique. Les deux acides ainsi formés subiraient alors le lent processus de désaturation, comme l'ont confirmé de nombreuses expériences. Mais si cette conception paraît établie *in vitro*, nos résultats, *in vivo*, permettent d'envisager la possibilité d'une synthèse aussi précoce et intense pour les acides non saturés que pour les acides saturés. Nous nous sommes demandé si l'importance de cette synthèse pouvait être modifiée en fonction des besoins en acides non saturés, et si, par exemple, elle pouvait varier avec la composition en acides gras du régime alimentaire.

A ces diverses fins, des souris sont soumises pendant 8 à 10 jours à des régimes variés : quatre groupes sont constitués simultanément, un premier carencé totalement en lipides, un deuxième dépourvu d'acide palmitique, les deux derniers groupes recevant exclusivement, soit de l'acide stéarique, soit de l'acide palmitique (sous forme de leurs triglycérides). On administre ensuite aux animaux 20 μC d'acétate 1-^{14}C dans une veine caudale. Ils sont exécutés 30 s, 1, 3 ou 12 mn après l'injection. Après ablation du foie, les souris sont immédiatement fixées par immersion dans une solution alcoolopotassique à l'ébullition. Les acides gras sont séparés par hydroxylation et chromatographie selon Howard et Martin, et les activités spécifiques des acides non saturés, du myristique, du palmitique et du stéarique sont déterminées.

Résultats. — Aucune corrélation ne peut être trouvée entre l'importance de la synthèse globale et celle des acides non saturés. Ainsi, les groupes de souris ayant ingéré respectivement des régimes sans graisse, sans acide palmitique ou des régimes contenant exclusivement de l'acide palmitique ou de l'acide stéarique, et qui ne présentent pas de différences significatives dans leur capacité à synthétiser les graisses totales, offrent

une très grande diversité quant à leur aptitude à synthétiser les acides non saturés. C'est à la suite d'un régime sans graisse que les souris élaborent la proportion maximale d'acides non saturés, ces acides contiennent 41 % de l'activité retrouvée. Si les souris reçoivent tous les acides gras à l'exception du palmitique, la proportion s'abaisse à 31'4 %. Lorsque l'acide palmitique seul est administré, la proportion d'acides gras non saturés radioactifs s'abaisse encore (16,5 %). Cet effet n'est pas observé lorsque l'acide stéarique remplace l'acide palmitique. Dans ces conditions, on constate en effet une synthèse d'acides gras non saturés aussi importante que pour le groupe sans graisse.

Un argument de plus en faveur de la précocité de cette synthèse et de l'indépendance de son mécanisme peut être trouvé en comparant l'influence du temps sur la synthèse globale et sur celle des acides non saturés dans un même groupe. La synthèse globale varie pratiquement du simple au double entre 30 s et 3 mn, alors qu'un taux semblable de radioactivité est retrouvé dans les acides non saturés.

En comparant la synthèse des acides gras non saturés avec celle des deux principaux acides saturés, on peut faire les remarques suivantes :

L'augmentation de l'activité dans les acides gras du groupe sans graisse est particulièrement remarquable. Elle s'effectue surtout au détriment du palmitique (47,82 seulement de l'activité retrouvée), ce qui entraîne conséquemment une augmentation relative de l'activité dans le stéarique.

L'ingestion d'un excédent d'acide palmitique inhibe fortement la synthèse des acides non saturés dont les réserves sont déjà diminuées, alors que contrairement à ce qu'on pourrait attendre, l'accroissement du stock du palmitique ne modère pas la synthèse de cet acide (72,7 %).

L'absence d'acide palmitique influence la synthèse d'une manière préférentielle au profit du palmitique lui-même dont le taux 62,82, reste cependant en régression par rapport au groupe précédent, mais les acides non saturés sont en revanche en augmentation.

Le régime enrichi en acide stéarique n'a que peu d'action sur la composition des graisses constitutives de l'animal, mais en contrepartie, il favorise fortement la synthèse immédiate des acides non saturés ([1]).

Conclusion. — De ces résultats, deux éléments pourraient entrer en ligne de compte pour tenter d'expliquer les modifications enregistrées en fonction du régime :

1. Le pourcentage d'acides non saturés préexistant dans les graisses de dépôt n'influence pas la synthèse dans le sens auquel on pourrait s'attendre : la notion de besoin n'intervient pas. Lorsqu'on abaisse la proportion d'acides non saturés par un régime riche en palmitique, la synthèse d'acides non saturés diminue.

2. On pourrait envisager une sorte de compétition entre la synthèse de l'acide oléique et celle de l'acide palmitique. Les deux systèmes enzymatiques étudiés *in vitro* permettent la synthèse de ce dernier. En revanche, l'acide oléique n'apparaît pas en proportion notable dans les systèmes artificiels. On peut donc supposer qu'il existe *in vivo* un troisième mécanisme permettant la formation de l'acide oléique. Il se pourrait aussi que l'un des deux systèmes précités ne puisse plus élaborer d'acide oléique dans les préparations de tissus isolés. Il est assez vraisemblable que l'acide oléique soit le principal produit du système mitochondrial chez l'animal intact, puisque *in vitro* ce système forme un excès d'acide stéarique. La compétition se produirait ainsi entre le système mitochondrial et le système non mitochondrial, lequel forme surtout de l'acide palmitique. C'est ce dernier système qui serait favorisé par l'ingestion d'un excès d'acide palmitique.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) Nous rappelons brièvement la composition des réserves : Les moyennes de 73,6, 59,8 et 69,8 % correspondent respectivement aux pourcentages des acides non saturés dans les groupes sans graisses, les groupes ayant reçu exclusivement du palmitate ou pas de palmitate. Dans le même ordre, et rapporté aux acides gras saturés, on trouve comme proportion d'acide palmitique : 69, 77,5 et 65,5 %. Parallèlement, les nombres de 26,2, 17 et 25 % sont observés pour l'acide stéarique.

(*Institut de Biochimie médicale de l'Université de Genève, Faculté des Sciences de Montpellier.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Limite de tolérance du Rat à l'acide borique.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle**, Mme **Charles Familiades**, née **Jacqueline Souard** et M. **Robert Gout** [1], présentée par M. René Fabre.

Des rats Wistar (de 200 ± 10 g), ont reçu à la sonde œsophagienne soit des solutions aqueuses à 4 %, soit des suspensions (gomme adragante à 1 %) titrées à 20 % d'acide borique.

Une dose massive unique a été administrée à trois séries de 10 mâles et de 10 femelles (séries 1, 2 et 3). La série 1 n'offre aucun signe anormal, les animaux des séries 2 et 3 deviennent adynamiques et présentent des diarrhées profuses. La mort ne survient jamais au-delà du 4e jour. Les survivants récupèrent rapidement leur courbe de croissance normale dès le 6e jour.

TABLEAU I.

Séries.	Doses en $B(OH)_3$ (g/kg).	Sexe.	Pourcentages de mortalité en 24 h.	48 h.	3 jours.	6 jours.	30 jours.
1	3,0	♂	0	0	10	10	10
		♀	0	0	0	0	0
2	4,0	♂	0	20	50	50	50
		♀	0	20	30	40	40
3	5,0	♂	20	60	60	60	60
		♀	60	90	90	90	90

Des examens anatomo-pathologiques ont été réalisés systématiquement sur les animaux succombant en cours d'intoxication et sur les survivants au terme des essais (30 jours). Les effectifs ainsi contrôlés représentent 70 % de l'ensemble. Ont été examinés : myocarde, poumon, estomac, intestin, glandes salivaires, foie, pancréas, rein, surrénale, rate et soit testicule, prostate et vésicules séminales, soit ovaire et utérus.

Pour tous les animaux ayant succombé, on observe des lésions typiques d'un « stress » et des lésions hépatiques (dégénérescence cellulaire, surcharge graisseuse). Pour tous les survivants, sacrifiés au 30e jour, l'examen des viscères ne révèle aucune lésion, sauf au niveau du testicule. Cette atteinte testiculaire se traduit pour les séries 2 et 3 par une réduction de volume plus ou moins nette, par une disparition totale ou partielle des cellules de la lignée séminale, avec persistance des cellules de Sertoli et hyperplasie plus ou moins marquée des cellules de Leydig. Prostate, vésicules séminales et épididyme sont normaux, mais les spermatozoïdes dans les canaux épididymaires sont partiellement ou complètement absents.

La série 1 indemne démontre que la tolérance maximale du Rat à une ingestion unique se situe à 3 g d'acide borique par kilogramme, soit environ 48 mM/kg. La DL_{100} est supérieure à 5 g/kg.

Les séries 2 et 3 ont orienté la conduite des essais ultérieurs, qui furent réalisés par ingestions quotidiennement réitérées pendant 30 jours de doses égales à 0,20 g (série 4), 0,40 g (série 5) et 0,80 g (série 6) d'acide borique par kilogramme. La reproduction et la descendance (quatre générations) ont été suivies pendant un an. Le nombre d'animaux au départ était de 195 (dont 86 témoins) et au terme des essais de 1058 (dont 446 issus des témoins).

Pendant la durée des essais, la mortalité pour les séries 4 (0 %) et 5 (7 %) est équivalente à celle des témoins (5 %); dans la série 6, elle est de 28 % pour les mâles et de 10 % pour les femelles. Aucun signe d'intoxication n'apparaît dans la série 4. Dans les séries 5 et 6, on observe une diminution de l'appétit, toutefois une véritable anorexie ne s'observe, en période terminale, que pour les animaux destinés à succomber.

Les accouplements ont été réalisés entre animaux traités et animaux non traités; les croisements ont conduit aux résultats ci-après :

TABLEAU II.

Croisements.		Femelles. Témoins.	Série 4.	Série 5.	Série 6.
Mâles	Témoins........	Fécondité normale	Fécondité normale	Fécondité normale	Fécondité normale
	Série 4..........	Fécondité normale	Fécondité normale	Fécondité normale	Fécondité normale
	» 5..........	Fécondité normale	Fécondité réduite	Stérilité	Stérilité
	» 6..........	Stérilité	Stérilité	Stérilité	Stérilité

La descendance est indemne de toute tare et connaît une croissance normale.

Les examens anatomo-pathologiques n'ont révélé de lésions que sur l'appareil reproducteur mâle. Les lésions, qui s'établissent progressivement, exceptionnelles et infimes pour la série 4, sont pour la série 5 fréquentes (66 %) et pour la série 6 constantes. Elles se traduisent macroscopiquement par une atrophie testiculaire. Au point de vue microscopique, les lésions observées sont toutes superposables. Seul diffère le nombre de tubes atteints par le processus lésionnel. Dans les tubes de calibre réduit, mais dont la vitrée n'apparaît ni épaissie ni hyalinisée, les cellules de Sertoli seules persistent, présentant des signes plus ou moins marqués de dégénérescence aboutissant à une involution fibreuse. Les cellules de la lignée germinale disparaissent, tandis que les cellules de Leydig prolifèrent d'autant plus que l'atrophie tubulaire s'affirme et forment des cordons continus autour des tubes séminifères lésés.

Les canaux épididymaires paraissent normaux, mais sont vides de spermatozoïdes. La prostate et les vésicules séminales sont normales;

cette intégrité semble pouvoir s'expliquer par la conservation de la fonction leydigienne.

Les organes génitaux femelles n'ont révélé aucune lésion.

En conclusion :

1° l'acide borique est relativement peu toxique, puisque le Rat peut tolérer une ingestion unique de 3 g/kg ou 30 ingestions quotidiennes de 0,20 g/kg (soit 6 g/kg);

2° aux doses massives (4 g/kg en ingestion unique ou 12 à 24 g/kg en 30 ingestions quotidiennes consécutives), l'acide borique détermine spécifiquement des lésions testiculaires, supprimant la spermatogénèse, provoquant ainsi la stérilité, sans atteinte des cellules de Leydig;

3° Lorsque la descendance peut être obtenue après intoxication massive, son évolution s'accomplit de façon normale.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Santin.

(Centre de Recherches sur les Toxicités de Toulouse, C. N. R. S.)

CANCÉROLOGIE. — *Sur la culture pure organotypique de nodules cancéreux humains* in vitro. Note (*) de M. **Étienne Wolff** et Mme **Émilienne Wolff**, présentée par M. Robert Courrier.

Un cancer humain gastrique est cultivé depuis d'origine jours *in vitro* au cours de douze repiquages successifs. Il prolifère et s'accroît en conservant sa structure épithéliale originelle. D'abord cultivés en présence de mesonephros d'embryon de poulet, les nodules tumoraux ont été séparés de l'organe nourricier par une membrane filtrante. Ils forment des amas de tissus cancéreux purs qui se nourrissent par osmose, à travers la membrane, des substances sécrétées par le mesonephros.

Depuis nos premiers résultats sur la culture de cancers humains fraîchement prélevés [1], nous avons explanté avec succès de nombreuses tumeurs en culture organotypique sur des fragments de rein embryonnaire de poulet cultivés *in vitro*. Plusieurs d'entre elles ont été entretenues par repiquages successifs pendant 25 à 35 jours. Les résultats que nous rapportons aujourd'hui ont permis de dépasser ces limites; ils ont trait à une métastase hépatique d'origine gastrique, provenant d'une opération chirurgicale effectuée le 10 janvier 1962 [2], et que nous nommons Z 200.

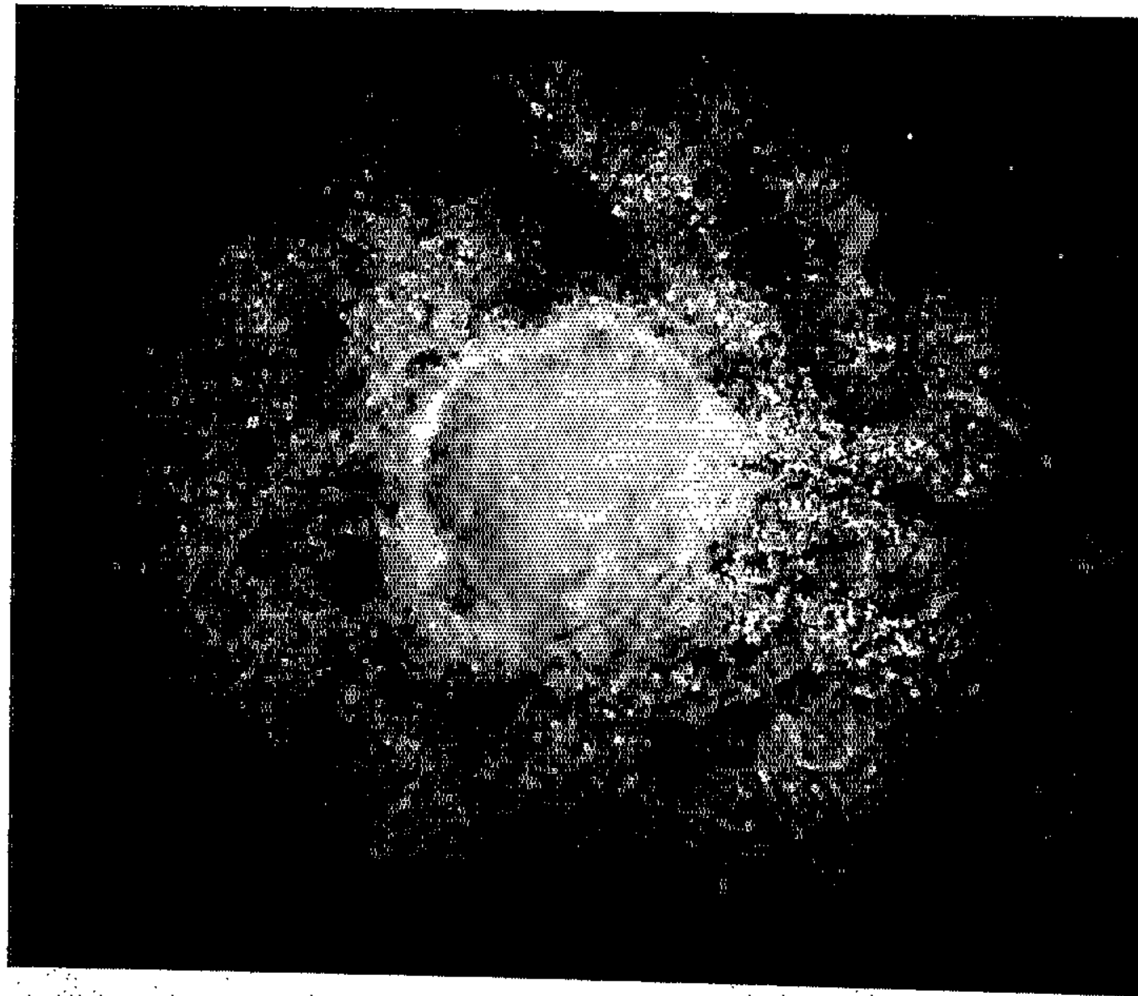
Des modifications techniques de détail nous ont permis d'obtenir les résultats suivants.

1. Des explants de cette tumeur, cultivés sur du mesonephros d'embryon de poulet, sont repiqués environ tous les 10 jours sur de nouveaux milieux garnis de mesonephros frais. Les cellules tumorales vivent en parasites sur les tissus embryonnaires. Elles prolifèrent à leurs dépens. Un grand nombre d'entre elles sont en mitose. Elles forment de beaux nodules transparents (*fig.* 1), sphériques ou lenticulaires, dont la structure se maintient identique à celle de la tumeur initiale (*fig.* 3). Ils sont constitués de cordons épithéliaux, dont les cellules cylindriques ou prismatiques forment souvent la paroi de petites cavités provenant de cellules en dégénérescence (*fig.* 4 et 5). L'ensemble a une organisation alvéolaire caractéristique. Les nodules s'accroissent considérablement dans les trois directions de l'espace. Leur surface se double ou se triple en 10 jours. Nous ne repiquons généralement qu'une partie des explants, pour éviter qu'ils ne s'asphyxient en devenant trop volumineux.

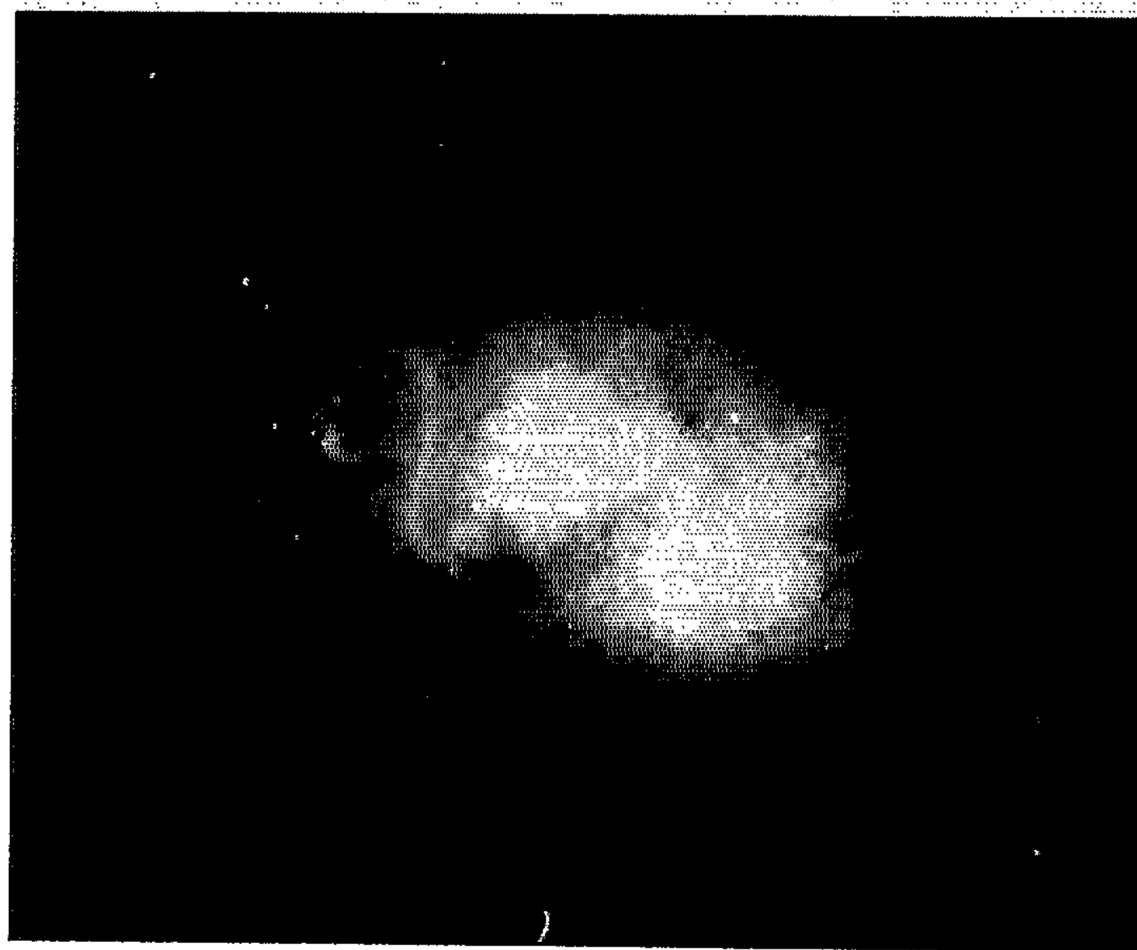
Nous cultivons ainsi cette tumeur depuis 110 jours, après 12 repiquages, sans qu'elle ait modifié ni sa structure ni son pouvoir de prolifération. On peut multiplier à volonté le nombre des explants. Nous avons commencé l'expérience avec cinq explants. Nous avons récemment porté ce nombre à 19, en vue de recherches nouvelles.

2. Au cours d'une deuxième étape, nous avons appliqué à cette tumeur, après plusieurs repiquages, la technique de la membrane filtrante [3] que nous avions utilisée avec des souches cellulaires standard [4]. Un

PLANCHE I.



1



2

Fig. 1. — Vue générale d'une culture de l'épithélioma gastrique humain Z 200 sur des explants de mesonephros de poulet. On voit le nodule tumoral se détacher sur le fond grisâtre des tubes du mesonephros. La bordure blanche qui entoure le nodule correspond à la zone d'invasion des cellules cancéreuses au moment de la prise de vue. (G × 30.)

Fig. 2. — Vue générale d'une culture pure de la même tumeur séparée du mesonephros par une membrane filtrante. L'explant tumoral est situé dans un plan différent de l'étage du mesonephros, dont il se détache nettement. (G × 30.)

PLANCHE II.

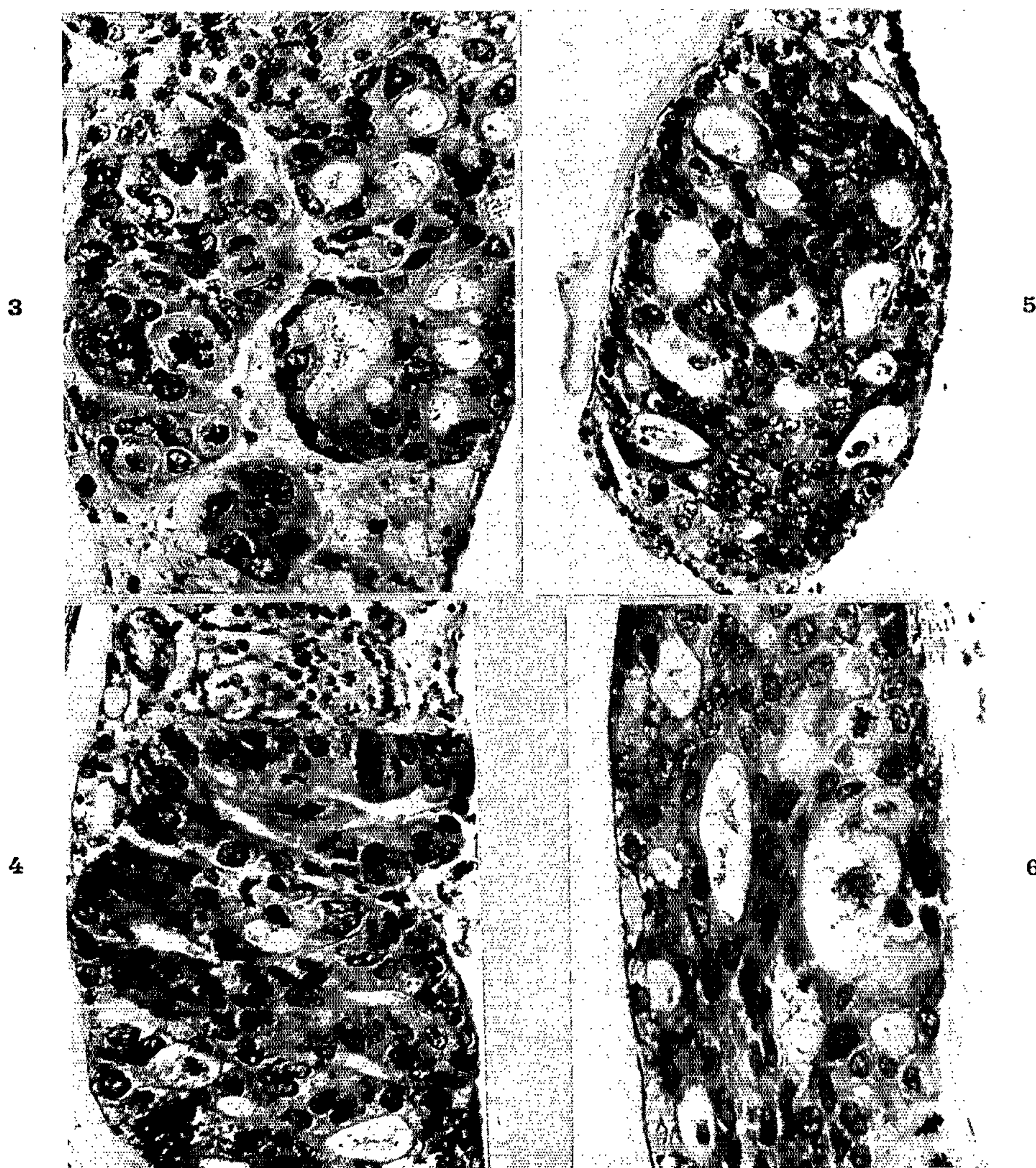


Fig. 3. — Aspect histologique de la tumeur au cours de la primo-culture sur mesonephros (après 7 jours de culture). (G × 300.)

Fig. 4. — Structure histologique de la tumeur après le troisième repiquage sur mesonephros. Aspect alvéolaire dû à la fonte de certaines cellules tumorales. *En haut de la photographie*, on voit une partie du mesonephros. (G × 285.)

Fig. 5. — Structure d'un explant après le quatrième repiquage. On remarquera que ce nodule, très prospère, s'isole nettement des tissus du mesonephros. (G × 200.)

Fig. 6. — Coupe histologique de la tumeur, après 87 jours de culture, dont 26 de culture pure sur la membrane vitelline. (G × 350).

lambeau de membrane vitelline d'un jaune d'œuf de poule est tendu entre les explants de mesonephros et le fragment repiqué. Ainsi l'explant tumoral ne peut plus se nourrir en parasite direct des tissus embryonnaires. Il se nourrit cependant des substances qui filtrent à travers la membrane. Les substances sécrétées par le mesonephros ont un rôle essentiel, puisque les cellules cancéreuses ne prospèrent jamais sur le seul milieu nutritif où l'organe embryonnaire est cultivé.

Dans ces conditions, les explants de l'épithléioma Z 200 s'accroissent très rapidement. Ils forment d'épaisses plaques discoïdes (*fig.* 2), transparentes, finement granuleuses, de consistance gélatineuse. Ils atteignent parfois les dimensions de la nappe sous-jacente de mesonephros.

La structure de ces explants de tumeur pure est sensiblement la même que celle du cancer initial ou que celle des tumeurs cultivées au contact du mesonephros. Les cellules ont la même forme et se groupent de la même manière. Toutefois les cavités sont plus allongées et ramifiées, et les cordons paraissent plus lâches. On y trouve toujours un nombre considérable de mitoses (*fig.* 6).

Nous avons repiqué ces cultures pures de tumeurs organisées pendant 46 jours, au cours de cinq repiquages successifs. Leur activité prolifératrice ne paraît pas près de s'affaiblir.

Ainsi, un épithélioma gastrique humain peut s'adapter d'emblée à la nutrition directe sur le mesonephros de l'embryon de poulet ou aux dépens des substances solubles qu'il élabore. Ces substances semblent satisfaire à tous ses besoins, au cours d'une expérience de durée limitée, mais qui dépasse déjà trois mois.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) ÉT. WOLFF et ÉM. WOLFF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1873; *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 441.

(2) Cette tumeur nous a été fournie par MM. Fernand Léger et Daniel Zagury.

(3) ÉT. WOLFF, *Developm. Biol.*, 3, 1961, p. 767-786.

(4) ÉT. WOLFF et EM. WOLFF, *J. Embryol. exp. Morph.*, 9, 1961, p. 678-690.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

CANCÉROLOGIE. — *L'aspect quantitatif des croissances tumorales.* Note (*) de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

L'étude de la variation des taux de mortalité due aux tumeurs malignes de diverses localisations anatomiques, a révélé que cette variation est une fonction algébrique transcendante, *exponentielle*, de l'âge des sujets [(1), (2)]. La formule $Tx = Tx_0\, e^{rt}$ (2) renfermant le facteur *r*, taux de croissance endémique spécifique des *tissus* cancérisés, suggère d'emblée que la croissance endémique des tumeurs de différents organes obéit aux lois dites des *croissances relatives* qui régissent le développement normal et harmonieux de ces mêmes organes, et qui est définie par la relation de Huxley, $y = bx^k$ (3).

Si tel est le cas, alors la formule devient $\tau = b_1\,\tau_1^{a_1} = b_2\,\tau_2^{a_2} = \ldots = b\,C^a$ (où τ, τ_1, τ_2 = taux de mortalité par tumeur de localisation quelconque, et C = taux de mortalité par cancer toutes localisations, à l'âge considéré),

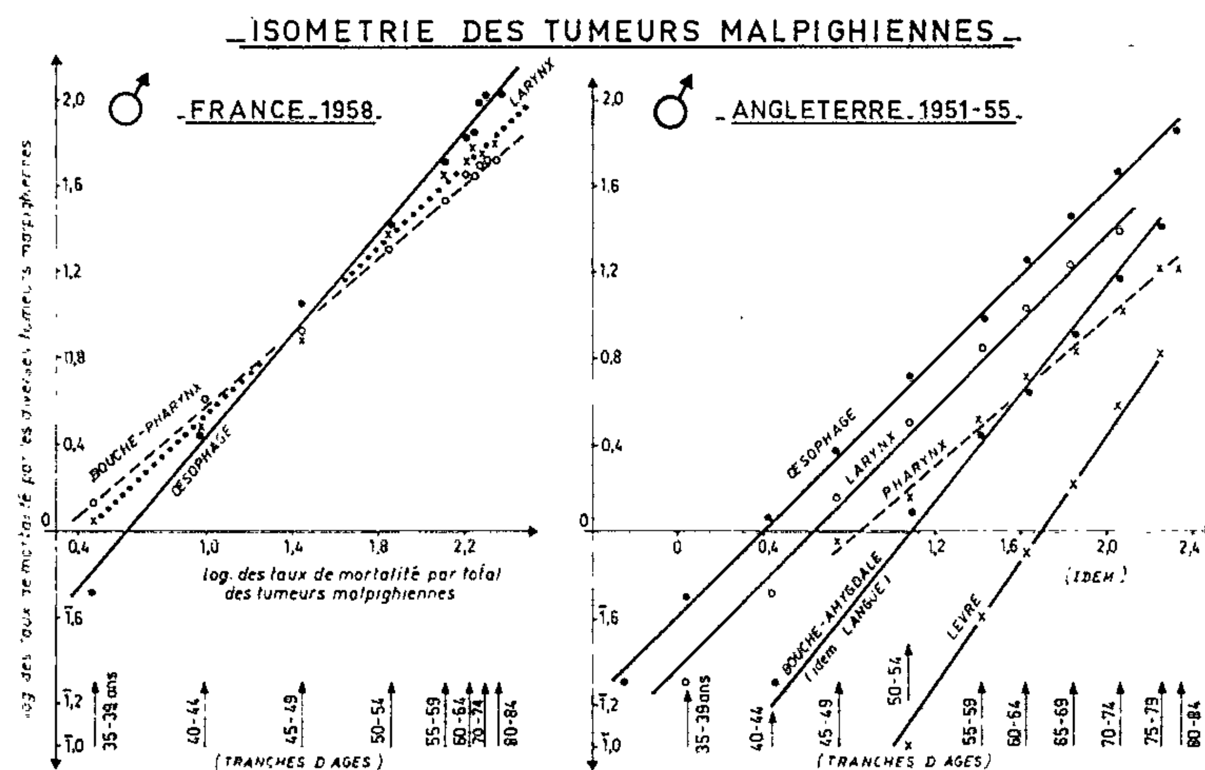


Fig. 1.

Haut : France, 1958. Chiffres du Bulletin de l'I. N. H.
Bas : Angleterre et Pays de Galles, 1951-1955. Nombres de H. M.'s Stationery Office.

ce qui s'écrit encore $\log \tau = \log b + a \log C$, exprimant que *la variation du logarithme des taux de mortalité par chaque variété de tumeur est une fonction linéaire du logarithme des taux de mortalité par cancer total* (leucémies non comprises) dont le tracé est une *droite*, dont *a* est la pente et log *b* l'ordonnée à l'origine de l'oncogénie.

En traitant ainsi les nombres fournis par les enquêtes permanentes sur la mortalité par cancer en France (4) et en Angleterre (5) on trouve qu'effectivement la croissance endémique des tumeurs se fait d'après une loi de croissance proportionnelle (*fig.* 1), et que presque toutes les tumeurs

croissent, à peu de chose près, en *isométrie* ($a = 1$) les unes par rapport aux autres, avec les variantes que voici : 1°, chez l'Homme, une *allométrie positive* ($a > 1$) pour le cancer de la prostate et de la vessie, et le cancer du poumon en Angleterre, qui lui, présente une *allométrie négative* en France, et une *énanthiométrie* ($a < 0$) (non figurée sur le graphique) pour

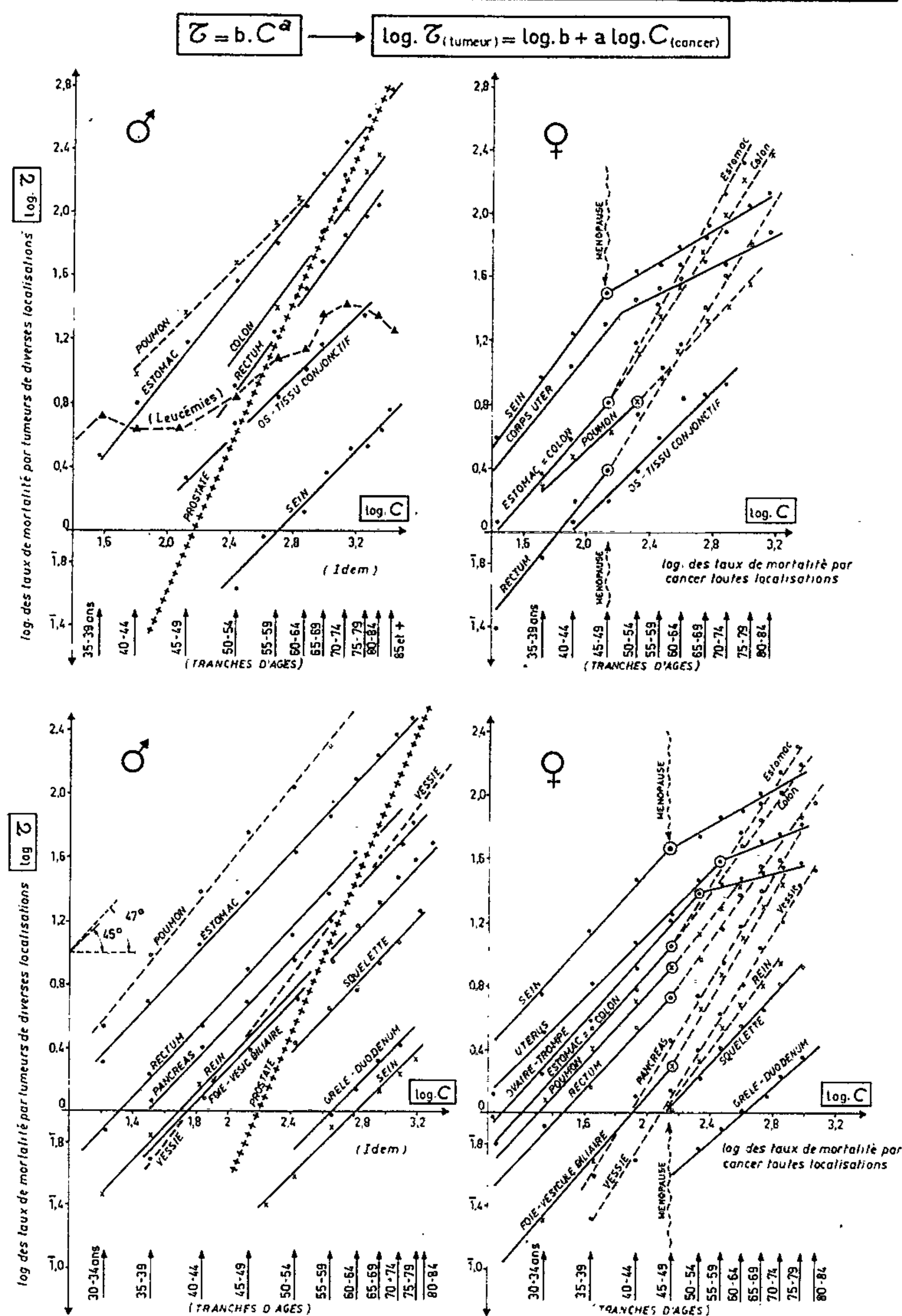


Fig. 2. — Croissances endémiques *isométriques* de divers épithéliomas malpighiens.

le cancer du poumon en général après l'âge de 60 ans [(1), (2)]; 2° chez la Femme, une *allométrie négative* ($a < 1$) des tumeurs génitales survenant brusquement après la ménopause (point critique sans discontinuité) comme si la régression cataméniale de ces tissus retentissait aussi sur les tumeurs dont ils peuvent déjà à cet âge être le siège. Enfin, une *allométrie posi-*

tive ($a > 1$) après la ménopause pour presque toutes les tumeurs, comme si la moindre incidence des néoplasies génitales se trouvaient *compensée* par une incidence plus élevée des autres.

Seules les tumeurs malpighiennes et cutanées donnent des *droites incurvées* (non figurées), sans doute dues au fait qu'il s'agit de tumeurs à symptomatologie précoce, les plus favorisées par la thérapeutique, bénéficiant d'une survie artificiellement prolongée, et donnant donc lieu à des taux de mortalité qui ne sont plus *naturels*.

Cependant, à l'intérieur de l'ensemble des tumeurs malpighiennes, les épithéliomas de sièges différents présentent la même isométrie (*fig.* 2) (avec une légère allométrie négative pour le cancer du pharynx) comme si le revêtement malpighien tout entier, pour être discontinûment réparti à la surface de l'organisme, n'en constituait pas moins un *organe complet et équilibré*, dont les tumeurs de localisations distantes croissent en harmonie les unes par rapport aux autres, ainsi que c'est, d'ailleurs, le cas pour les tumeurs de tous les tissus qui, ensemble, constituent un organisme normal.

Le coefficient b, étant le taux de mortalité par variété de tumeur lorsque celui par cancer total est égal à 1 (ce qui se passe au cours de la vie embryonnaire où les tumeurs trophoblastiques sont la plus grande cause de décès par cancer — *et il doit y en avoir d'autres* !...), rend nettement compte de la proportion des différentes tumeurs par tranches d'âges et explique, chez l'Homme par exemple, la différence du tableau avant et après 45 ans.

En dérivant la formule $\tau = b_1 \tau_1^{a_1} = b_2 \tau_2^{a_2} = \ldots = b\, C^a$ on peut écrire $(1/\tau).(d\tau/dt) = a_1\, (d\tau_1/dt) = a_2\, (d\tau_2/dt) = a\, (1/C)\, (dC/dt)$, c'est-à-dire que les accroissements des taux de mortalité sont égaux si $a = 1$, et proportionnels si $a \neq 1$, et qu'ils sont donc spécifiques des tissus en cause. En d'autres mots, la relation allométrique à deux paramètres traduit un *équilibre entre les taux endémiques des tumeurs de diverses localisations* et si, pour présenter quelques signes distinctifs, les tumeurs spontanées de l'Homme aboutissent toutes par le même processus au même résultat, c'est que, *dès le départ*, elles se trouvent entre elles un peu — si l'on peut dire et comme on peut le voir — comme « bonnet blanc et blanc bonnet ».

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) R. DE RUYCK, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 145, nos 20 et 21, 1961, p. 440-445.

(2) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2883.

(3) J. S. HUXLEY, *Problems of Relativ Growth*, Methuen, London, 1932.

(4) *Bull. Inst. Nat. d'Hyg.*, 14, 1959, p. 1117-1147.

(5) *Cancer statistics for England and Wales*, 1911-1955, Her Majesty's Stationery Office, London, 1957.

CANCÉROLOGIE. — *Production d'hyperostoses fronto-pariétales internes chez les souris à l'aide d'œstradiol.* Note (*) de M. **Georges Rudali** et Mlle **Laurence Juliard**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'administration d'œstradiol à des souris mâles AkR thymectomisées, fait apparaître chez ces animaux, après de longues latences, des tumeurs bénignes des os frontaux et pariétaux. Chez les hybrides F 1 (AkR × RIII/f) mâles, castrés et non-thymectomisés recevant l'œstrogène, on a observé les mêmes lésions. Ces ostéomes sont semblables à ceux qui apparaissent dans le syndrome de Morgagni de l'espèce humaine.

Il y a 250 ans environ, Morgagni observa, à l'autopsie d'une femme âgée, outre de l'obésité et des signes de virilisme, des tumeurs osseuses bilatérales internes des os frontaux. Depuis, de nombreux cas semblables furent signalés, en général chez des femmes, et il semble que les formes plus ou moins frustes de cette affection soient très fréquentes. Ce fut Henschen (1) qui proposa d'appeler la triade symptomatique — hyperostose frontale interne, obésité et virilisme — syndrome de Morgagni. Stewart d'abord (2) et Morel par la suite (3) décrivirent une forme clinique chez les aliénés, désignés par certains auteurs comme le syndrome de Morel-Morgagni et par d'autres comme le syndrome de Stewart-Morel.

L'origine du syndrome de Morgagni est assez obscure. Stewart (2) admit que l'étiologie en était un dyspituitarisme, et Morel (3) releva dans ses observations une augmentation des cellules éosinophiles dans l'hypophyse. Warter et coll., en 1950 (4), suggérèrent que le syndrome de Morgagni peut être la manifestation tardive d'une hyperfolliculinie. Les cas masculins sont, en effet, très rares; le premier en fut rapporté par Lucherini en 1939 (5).

En dépit des différentes hypothèses, il n'existait à ce jour aucune confirmation expérimentale de l'origine hormonale de la maladie, quoique Mortimer (6) ait signalé des scléroses de la boîte crânienne chez des rats traités par des extraits totaux d'anté-hypophyse.

Il nous semble donc intéressant de rapporter quelques observations d'hyperostoses intracrâniennes chez des souris ayant subi un traitement hormonal de longue durée.

Ces animaux étaient, d'une part, des mâles AkR thymectomisés à l'âge de 50 jours; d'autre part, des mâles hybrides F 1 (AkR × RIII/f) castrés vers l'âge de 35 jours. Tous ces animaux reçurent, dans les jours qui suivirent l'intervention chirurgicale, un comprimé de 10-15 mg de cholestérol/œstradiol à 5 %, sous la peau de la région axillaire droite.

Aucune des souris ne développa de leucose. En revanche, comme il est indiqué dans le tableau I, de nombreux animaux présentèrent des tumeurs osseuses, uniques ou multiples, de la face interne de la boîte crânienne.

La plupart prenaient leur origine sur les sutures pariéto-frontale, inter-pariéto-pariétale ou fronto-frontale. Aucun animal n'était obèse.

TABLEAU I.

Lots.	Nombre.	Nombre avec ostéomes.	Age moyen en jours des souris avec ostéomes.
AkR thymectomie et œstradiol	12	8	370
F 1 (AkR × RIII/f) castration et œstradiol	11	3	820

La taille de ces tumeurs était variable; certaines dépassaient celle d'une lentille. De consistance dure, osseuse, ces tumeurs étaient solidement enracinées sur un large pédicule. Histologiquement, elles avaient l'allure d'ostéomes hyperplasiques bénins et dérivaient manifestement de la table interne. Elles correspondaient aux descriptions données par Echlin (7) dans l'hyperostose frontale interne de l'espèce humaine.

Que ces lésions soient apparues sous l'influence du déséquilibre hormonal consécutif au traitement par l'œstradiol, est certain. Il convient de rappeler, à ce sujet, que selon Gardner et Pfeiffer (8), et Sutro (9) un traitement intensif par des œstrogènes, provoque une augmentation de la calcification osseuse généralisée ou du moins, selon Folley (10), une action sur le système osseux par l'intermédiaire de la phosphatase.

On pourrait s'étonner que de telles lésions, pourtant étendues, n'aient pas encore été signalées chez les souris. Nous avons nous-mêmes, au cours des dix dernières années, fait chez un grand nombre de souris de différentes lignées des traitements de longue durée avec des œstrogènes, sans avoir noté des ostéomes chez ces animaux.

Il est probable que ces lésions requièrent un terrain génétique favorable et que les souris AkR et leurs hybrides soient particulièrement prédisposées à présenter de telles lésions. Si, dans nos expériences précédentes comportant également l'administration d'œstrogènes à des souris AkR, aucune tumeur osseuse ne survint, c'est probablement parce que l'administration de ces hormones à un animal entier, non-thymectomisé, favorise fortement l'apparition des leucémies, la plupart de ces animaux mourant avant l'âge de 8 mois de cette dernière maladie. Les ostéomes dans nos séries survinrent à l'âge de 13 mois (AkR) et 26 mois (hybrides).

L'hypothèse de l'influence de l'hérédité Ak dans l'étiologie de ces tumeurs se trouve renforcée par d'autres faits. Furth (11) a montré que la thymectomie des souris Ak, non seulement prolonge la vie des animaux et empêche la leucémogenèse habituelle, mais fait apparaître des ostéomes des os longs (fémur, humérus, côte), chez les animaux séniles. Il convient de mentionner également que Jequier (12) a signalé l'influence du facteur familial dans l'hyperostose frontale interne, chez l'homme.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) F. HENSCHEN, *Acta path. microbiol. Scan.*, Suppl., 26, 1936, p. 95.
(2) R. M. STEWART, *J. Neur. and Psychopath.*, 8, 1927, p. 321.
(3) F. MOREL, *L'hyperostose frontale interne. Syndrome de l'hyperostose frontale interne avec adipose et troubles cérébraux*, G. Doin et Cie, Paris, 1930, 93 pages.
(4) J. WARTER, R. MOISE et S. BLOCH, *Semaine Hôp. Paris*, 26, 1950, p. 3460.
(5) T. LUCHERINI, *Il Policlinico*, 46, 1939, p. 169.
(6) H. MORTIMER, *Radiology*, 28, 1937, p. 5.
(7) F. ECHLIN, *Arch. Surg.*, 28, 1934, p. 357.
(8) W. U. GARDNER et C. A. PFEIFFER, *Proc. Soc. Exper. Biol. and Med.*, 37, 1938, p. 678.
(9) C. J. SUTRO, *Proc. Soc. Exper. Biol. and Med.*, 44, 1940, p. 151.
(10) S. J. FOLLEY, *Biochem. J.*, 30, 1936, p. 2262.
(11) J. FURTH, *J. Gerontology*, 1, 1946, p. 46.
(12) M. JEQUIER, *Schweiz. med. Wochenschr.*, 80, 1950, p. 593.

(*Laboratoire de Génétique de l'Institut du Radium, Fondation Curie.*)

MÉDECINE. — *Taux ammoniacal du sang humain après injection d'hydrolysats de protéines, en relation avec le coma hépatique.* Note de Mme **Marthe Arcos**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Des taux élevés d'azote ammoniacal sont généralement détectés chez les malades en précoma ou coma hépatique. Les symptômes de détérioration clinique fréquemment observés après l'administration intraveineuse d'hydrolysats de protéines ou d'autres liquides biologiques doivent être attribués à l'augmentation du taux sanguin d'azote ammoniacal ainsi introduit.

Fréquemment une forte augmentation de l'ammoniaque artériel, déjà élevé, ainsi qu'une détérioration clinique ont été observées chez des malades en précoma ou coma hépatique au cours de l'administration intraveineuse d'hydrolysats de protéines. Bien que le rôle de l'ammoniaque dans la production du coma hépatique soit encore sujet de discussion [1], il semblait intéressant de déterminer la teneur en azote ammoniacal d'hydrolysats de protéines, ainsi que d'autres liquides biologiques utilisés par voie intraveineuse, pouvant altérer le taux de l'ammoniaque sanguin. Un autre recoupement de ce problème consiste en la détermination du changement du taux de l'azote ammoniacal artériel au cours de l'administration intraveineuse d'hydrolysats de protéines à des sujets normaux ou à des malades atteints d'affections hépatiques variées, sévèrement décompensées et avec ictère.

Tableau I.

Échantillons analysés.	Nombre d'unités.	Volume par unités (ml).	$N-NH_4$ (mg/unité). ([a]).	([b]).	Équivalents NH_4Cl (g/unité).
I. *Sang* (banque de sang, préservé 21 jours, 4°C)...	5	500	1,28-2,70	2,10	0,008
II. *Plasma* (banque de sang, préservé 6 mois, 4°C).....	5	250	2,92-9,75	5,80	0,022
III. *Hydrolysats de protéines :*					
Aminosol ([c]) 5 %.........	8	1 000	250-380	364,00	1,390
Amigen ([d]) 5 %..........	6	1 000	276-355	317,00	1,214
IV. *Sérum-albumine humaine* 25 %....................	5	100	0,6-0,75	0,685	0,0026

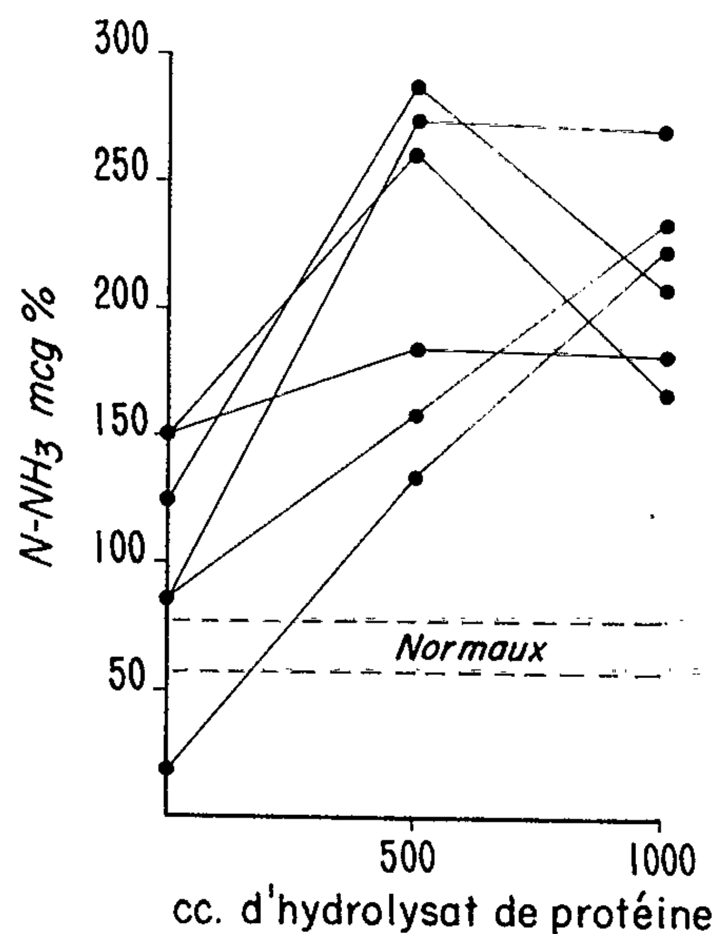
([a]) Valeurs extrêmes.
([b]) Moyennes.
([c]) Hydrolysats de caséine, Baxter Laboratories, Inc., U. S. A.
([d]) Hydrolysats de fibrine modifiée, Abbott Laboratories, Inc., U. S. A.

1. La teneur en azote ammoniacal d'une variété de liquides biologiques tels que : hydrolysats de protéines commerciaux (aminosol et amigen), sang (21 jours) et plasma sanguin (6 mois) provenant de banque de sang, sérum-albumine humaine, a été déterminée par la méthode de Séligson

et Séligson modifiée par Reinhold et Chung [2]. La même méthode a été utilisée pour le dosage de l'azote ammoniacal dans les prélèvements de sang artériel.

Considérant que la dose de NH_4Cl utilisée pour le seuil de tolérance de l'ammoniaque est de 3 g, il est évident que les hydrolysats de protéines ont une teneur relative très élevée en azote ammoniacal et sont, de ce fait, susceptibles d'altérer le taux de l'ammoniaque sanguin (tableau I).

De même le taux de l'ammoniaque, suivi dans deux échantillons de sang fraîchement prélevés et conservés à 4°C pendant un total de 21 jours, a montré une élévation graduelle en fonction du temps. Les échantillons étaient stériles (en culture) à la fin de l'étude.



Taux artériel d'ammoniaque après l'injection intraveineuse d'hydrolysat de protéine Aminosol à des sujets normaux et à six malades atteints d'affections hépatiques variées, sévèrement décompensées, et avec ictère.

2. De l'hydrolysat de protéines (aminosol) à 5 % a été administré par voie intraveineuse à des sujets normaux ou atteints de diverses affections hépatiques : trois malades sans affection hépatique, un atteint d'une légère affection hépatique et six souffrant de maladie hépatique sévèrement décompensée, avec ictère. Des échantillons de sang veineux et artériel ont été prélevés immédiatement avant l'injection, après injection de 500 ml et de 1 000 ml (vitesse d'injection : 250 ml/h). Les analyses d'azote ammoniacal étaient effectuées immédiatement après le prélèvement. Les valeurs obtenues avec le sang artériel étaient plus indicatives du taux actuel de l'ammoniaque sanguin que celles obtenues avec le sang veineux [(1), (3)].

Pas ou de très faibles élévations de l'ammoniaque artériel ont été observées chez les normaux ou dans le cas de légère affection hépatique. Par contre, les six malades sévèrement affectés ont montré des augmentations

considérables de l'azote ammoniacal artériel (*fig.* 1). Ces valeurs maximales étaient du niveau de celles trouvées chez les malades en coma hépatique ([3]).

3. Lors de l'introduction, dans l'utilisation courante, des hydrolysats de protéines (concentration à 5 et 10 %) aucune analyse de leur teneur en azote ammoniacal ne fut effectuée, faute de technique de dosage adéquate.

Des réactions importunes, au cours de l'administration intraveineuse de ces liquides, ont été déjà signalées occasionnellement dans la littérature. Webster et Davidson ([4]) observèrent, par exemple, à la suite d'injection d'amigen à 10 % des symptômes de confusion mentale, « flapping tremor » et des taux d'azote ammoniacal sanguin élevés.

Conclusions. — Les hydrolysats de protéines, tels que l'aminosol et l'amigen, ont une grande teneur en azote ammoniacal; leur injection intraveineuse produit d'importantes élévations du taux de l'ammoniaque artériel chez les malades atteints d'affections hépatiques de degrés variés. Malgré l'absence d'une aggravation clinique au cours de cette étude et de celles d'autres auteurs [([5]), ([6])], l'injection intraveineuse d'hydrolysats de protéines semble être contre-indiquée chez des sujets en précoma ou coma hépatique.

([1]) Ch. S. Lieber et A. Lefèvre, *Acta Clin. Belgica*, 13, 1958, p. 328.
([2]) J. G. Reinhold et C. C. Chung, *Clin. Chem.*, 7, 1961, p. 54.
([3]) E. A. Phear, S. Sherlock et W. H. J. Summerskill, *Lancet*, 1, 1955, p. 836.
([4]) L. T. Webster et C. S. Davidson, *L. Lab. Clin. Med.*, 50, 1957, p. 1.
([5]) M. P. Tyor et W. P. Wilson, *J. Lab. Clin. Med.*, 51, 1958, p. 592.
([6]) M. A. Payne, M. Brot, G. Johnson et J. M. Beal, *Surg. Forum*, 8, 1957, p. 43.

(*College of physicians and surgeons of the Columbia University, New York.*)

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1962.

(*Suite.*)

Université de Paris. Les conférences du Palais de la découverte. Série D, n° 78 : *Johannes Kepler et les origines philosophiques de la physique moderne*, par GÉRALD HOLTON; n° 79 : *L'œuvre mathématique de C. F. Gauss*, par JEAN DIEUDONNÉ; 2 fasc. 18 cm.

Jubilé scientifique du Dr Ernest Wickersheimer et du Dr Louis Chauvois, organisé par le Comité national d'histoire et de philosophie des sciences et par la Société française d'histoire de la médecine le 28 octobre 1960 à la Faculté de médecine de Paris, sous la présidence du Prince *Louis de Broglie*, in *Histoire de la médecine*, numéro spécial, 1960; 1 vol. 23 cm.

Monographs of the Physiological Society. *Secretory Mechanisms of the gastro-intestinal tract*, by R. A. GREGORY. London, Edward Arnold, 1962; 1 vol. 22 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Bibliothèque de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S. en* 1960. Leningrad, 1961; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Tanganyika. The CCTA/IUCN symposium on the conservation of nature and natural resources in modern african states. Address delivered by his Excellency Sir RICHARD TURNBULL on 5th september 1961 at the Opening Session. Arusha, 1961; 1 fasc. 25 cm.

Topology, by LAURA GUGGENBUHL, in *Science*, vol. 134, 1961, n° 3493; New York, Hunter College; 1 page 28 cm.

The mathematics Teacher, vol. LIV, n° 2, 1961. *Journey to Delos*, by LAURA GUGGENBUHL. Vol. LIV, n° 5, 1961. *The international coloquium on differential geometry and topology*, by LAURA GUGGENBUHL. New York, Hunter College; 2 extraits 25,5 cm.

Gergonne founder of the Annales de Mathématiques, by LAURA GUGGENBUHL. New York, Hunter College, s. d.; 1 fasc. 25,5 cm.

Dictionnaire chimique Allemand-Français, par RAYMOND CORNUBERT. Deuxième édition. Paris, Dunod, 1962; 1 vol. 24 cm.

Recueil des travaux du Laboratoire de biologie végétale de la Faculté des sciences de Bordeaux, effectués sous la direction de R. DAVID. Tome II, 1961; 1 vol. 24 cm.

La teoria generale della patologia. Trattato moderno di patologia generale, di FRANCESCO VACIRCA. Torino, Edizioni Minerva medica, 1962; 1 vol. 26 cm.

Traité de microscopie électronique, par CLAUDE MAGNAN, avec la collaboration de NINA CARASSO, PIERRE FAVARD, CHARLES FERT, AGNÈS OBERLIN, ADRIEN SAULNIER et CYRIL TCHOUBAR. Tomes I et II. Paris, Hermann, 1961; 2 vol. 24,5 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Scientific Reports of the Research Institute for theoretical physics, Hiroshima University, n° 1, 1961 : *The mathematical theory of plane gravitational waves in general*

relativity, by HYÔITIRO TAKENO. Takehara, Hiroshima-Ken, Japan, 1961; 1 vol. 25,5 cm.

Physique des peintures, vernis et pigments, publiée sous la direction de GEORGES CHAMPETIER, HENRI RABATÉ. Secrétaire général de la rédaction J.-L. RABATÉ. Tome I. Paris, Dunod, 1962; 1 vol. 25 cm.

Éléments de mécanique rationnelle à l'usage des électriciens, par FRANZ BULTOT. Préfaces de LOUIS DE BRUYNE et P. POINCELOT. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Collection de précis de pharmacie. *Précis de botanique*, par PIERRE CRÉTÉ. Tome I. *Morphologie et reproduction des plantes vasculaires. Systématique des cryptogames vasculaires et des gymnospermes.* Tome II. *Systématique des angiospermes.* Paris, Masson, 1959; 2 vol. 21,5 cm (présenté par M. René Souèges).

L'aéroport de Paris présente la nouvelle aérogare d'Orly. Inauguration de l'aéroport, Orly, 1961; 1 vol. 28 cm.

Un savant méconnu : Gilles Personne de Roberval (1602-1675). *Son activité intellectuelle dans les domaines mathématique, physique, mécanique et philosophique,* par LÉON AUGER. Paris, Librairie scientifique A. Blanchard, 1962; 1 vol. 22,5 cm.

Compléments de dynamique des fluides et d'acoustique. Œuvres inédites, par H. BOUASSE. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1962; 1 vol. 25 cm.

Académie nationale de Metz. *Commémoration du bicentenaire*, 10, 11 *et* 12 *juin* 1960. Metz, Édition Le Lorrain; 1 vol. 25 cm.

The actinomycetes. Vol. III. *Antibiotics of actinomycetes*, by SELMAN A. WAKSMAN and HUBERT A. LECHEVALIER. Baltimore, The Williams and Wilkins, 1962; 1 vol. 26 cm.

A Ciba foundation symposium on tumour viruses of murine origin. London, J. and A. Churchill Ltd, 1962; 1 vol. 21 cm.

La Universidad de La Habana sintesis historico. El escudo de la Universidad y su simbolismo, por LUIS F. LEROY Y GALVEZ. La Habana, 1960; 1 fasc. 23 cm.

Lagàre cu alunecare (*Calcul, projectare, ungere*), de N. TIPEI, V. N. CONSTANTINESCU, AL. NICA, O. BITĂ. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Tehnologia colorantilor antrachinonici, de J. REICHEL, Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Elemente pentru calculul plàcilor curbe subtiri elastice, de V. VISARION. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Fauna republicii populare romîne. Reptilia (Testoase, Sopirle, Serpi). Vol. XIV, fasc. 2, de ION E. FUHN, si STEFAN VANCEA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 MAI 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **ROBERT COURRIER** signale à l'Académie la présence de M. **ASSENE I. HADJIOLOFF**, Directeur de l'Institut de morphologie de l'Académie des sciences de Bulgarie. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. **YVES ROCARD** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Mécanique, par la mort de M. *Joseph Pérès*.

M. **FOLKE K. G. ODQVIST** adresse à l'Académie ses condoléances et celles du **COMITÉ NATIONAL SUÉDOIS DE MÉCANIQUE** à l'occasion de la mort de M. *Joseph Pérès*.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de préhistoire vacante au Muséum national d'histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Géologie.)

M. **PAUL MÜLLER** adresse à l'Académie le Rapport annuel sur l'activité du **COMITÉ NATIONAL FRANÇAIS D'ASTRONOMIE** en 1960-1961.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **SALOMON LEFSCHETZ**, un fascicule intitulé : *Symposium internacional de ecuaciones diferenciales ordinarias*, qui contient une Note dont il est l'auteur : *Controls : An application of the direct method of Liapunov*;

— par M. **GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT**, un Ouvrage qu'il vient de publier : *Napoléon III et la paysannerie française*.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Studies in the spectrophotometric and gravimetric determination of silica.* Inaugural dissertation by Lars Henrik Andersson (Thèse, Uppsala).

2° *Some new aspects of organic disulphides, diselenides and related compounds.* Inaugural dissertation by Göran Bergson (Thèse, Uppsala).

3° *Studies on uveal circulation and aqueous humour drainage.* Akademisk avhandling av Anders Bill (Thèse, Uppsala).

4° *Somatotopiskt lokaliserad cerebellär termination av de spinocerebellära banorna och banan från nucleus cuneatus externus. En experimentell anatomisk undersökning på katt.* Akademisk avhandling av Gunnar Grant (Thèse, Uppsala).

5° *Changes in mental functions after induced hypotension. Immediate and late effects of operations under hypotensive anesthesia on cerebral functions.* Akademisk avhandling av Mats Gruvstad (Thèse, Uppsala) (par Mats Gruvstad, Lars Kebbon et Bengt Ax : son Löf).

6° *Interaction between human blood group antibodies and fetal cells in tissue culture.* Akademisk avhandling av Claes F. Högman (Thèse, Uppsala).

7° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut d'histoire naturelle et technique. *Iz istorii frantsouzskoï nauki* (*De l'histoire des sciences françaises*).

8° Academia Republicii populare romîne. *Lucrările consfătuirii de geometrie și topologie. Iași,* 2-5 *iunie* 1958 (*Travaux de la conférence de géométrie et topologie*).

9° A. Moraru. *Amplidina. Mașina electrică amplificatoare de curent continuu, cu cîmp transversal.*

10° A. Călușaru. *Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă.*

11° Amalia Szöke și Livia Steclaci. *Regiunea toroiaga-Baia-Borșa. Studiu geologic, petrografic, mineralogic și geochimic.*

12° T. Iorgulescu, N. I. Niculescu, Maria Peneș. *Vîrsta unor masive de sare din R. P. R.*

13° Theodor Burghele și Erwin W. Rugendorff. *Rinichiul de soc.*

14° A. Kreindler. *Nevroza astenică* (avec résumés en langues anglaise et russe).

15° Ioan Nicolau, Victor Bucșa, Ruxandra Gane-Ghia și Ana Olariu. *Tuberculoza infantilă. Forme clinice, diagnostic, profilaxie și tratament.*

16° Aurel Lupulescu și Victor Săhleanu. *Actualităti in endocrinologie si metabolism.*

17° Groupe Metra. Association de Conseillers scientifiques de gestion. *Metra.* vol. 1, n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

VIROLOGIE. — *Recherches préliminaires sur la prévention de la poliomyélite expérimentale chez le Singe, par injection de globulines anticorps provenant du lait de Vache.* Note (*) de MM. **Pierre Lépine, J.-André Thomas** et **Jean Leclerc.**

Deux d'entre nous ont montré précédemment qu'il était possible d'obtenir en quantité abondante des lactoglobulines anticorps de virus. En effet, la Vache hyperimmunisée contre la fièvre aphteuse par inoculations de virus aphteux dans le canal du trayon produit du lait riche en anticorps spécifiques. Les globulines anticorps précipitées à partir de ce lait protègent de façon appréciable le Cobaye et le Bovin contre la fièvre aphteuse expérimentale [(1), (2)].

Nous avons préparé des lactoglobulines anticorps du virus de la poliomyélite. La sérothérapie antipoliomyélitique a fait l'objet de nombreux travaux, qu'il s'agisse de l'utilisation de sérums de convalescents ou de sérums antipoliomyélitiques d'animaux (3), mais en dépit de leur grand intérêt, les résultats de ces recherches n'ont pas été retenus dans la pratique usuelle pour la prévention de cette maladie. L'un de nous, avec M. Raynaud et collaborateurs (4), a montré la possibilité d'obtenir chez le Cheval des sérums antipoliomyélitiques d'un titre élevé, ce qui offre d'intéressantes perspectives thérapeutiques.

Étant donné le titre élevé des globulines anticorps provenant du lait et l'abondance de la source, il était indiqué d'appliquer notre méthode au virus de la poliomyélite. L'hyperimmunisation mammaire permet-elle la production de lactoglobulines antipoliomyélitiques de titre élevé? Des vaches ont été soumises à l'hyperimmunisation mammaire dans les étables de l'Institut Pasteur, à Paris. Les souches proviennent du Service des Virus, qui s'est chargé des titrages et de l'expérimentation sur le Singe. La préparation des lactoglobulines a été effectuée par le Service de Biologie cellulaire.

Immunisation des vaches. — Pour ces premiers essais, trois vaches laitières ont été soumises à l'hyperimmunisation mammaire. Deux d'entre elles ont reçu du virus atténué par agents chimiques; la troisième, traitée d'emblée par du virus non atténué, a donné les meilleurs résultats. Les globulines utilisées dans les essais de prévention exposés dans cette Note proviennent du lait de ce troisième animal. Cette vache reçoit une fois par

semaine une injection de virus dans le canal de chacun des quatre trayons de la mamelle (virus type I, souche 54-1342 cultivé sur cellules de rein de Singe, titre $10^{8,1}$, dose injectée : 20 ml par trayon). Les anticorps du lactosérum sont titrés sur des échantillons prélevés trois jours après chaque injection (séroneutralisation sur cellules KB).

Le tableau I résume l'évolution du titre des anticorps dans le lactosérum. On remarque qu'il commence à monter après la troisième injection (1/40) et la quatrième (1/160), puis augmente très considérablement à partir de la cinquième (1/10 240). Après une interruption de dix semaines, le titre tombe à 1/1280. A la reprise des injections, le titre augmente jusqu'à 1/32 000; il retombe ensuite à 1/8 000 : cette décroissance peut être due à une légère mammite ayant duré trois jours, le virus de la huitième injection s'étant révélé bactériologiquement non stérile, et peut-être aussi à l'utilisation d'un nouveau lot de virus.

De plus, comme il a été montré à propos de la fièvre aphteuse ([1]), l'injection de l'antigène viral par la voie mammaire aboutit à l'hyperimmunisation générale : le titre des anticorps poliomyélitiques devient très important dans le sérum sanguin (tableau II).

Préparation et titre des lactoglobulines. — La technique de fractionnement du lactosérum par le sulfate d'ammonium est la même que celle adoptée précédemment ([2]). Les stades du fractionnement sont suivis par immunodiffusion en gélose (*fig.*) et par séroneutralisation. Les titres des différentes fractions sont indiqués dans le tableau III. Pour l'appréciation de ces titres, il faut tenir compte du degré de concentration des échantillons par rapport au lactosérum; on voit, par exemple, que la fraction 0,3 sat. qui est concentrée 129 fois par rapport au lactosérum, donne le titre élevé de 1/160 000, alors que la fraction suivante 0,4 sat. est beaucoup moins riche en anticorps.

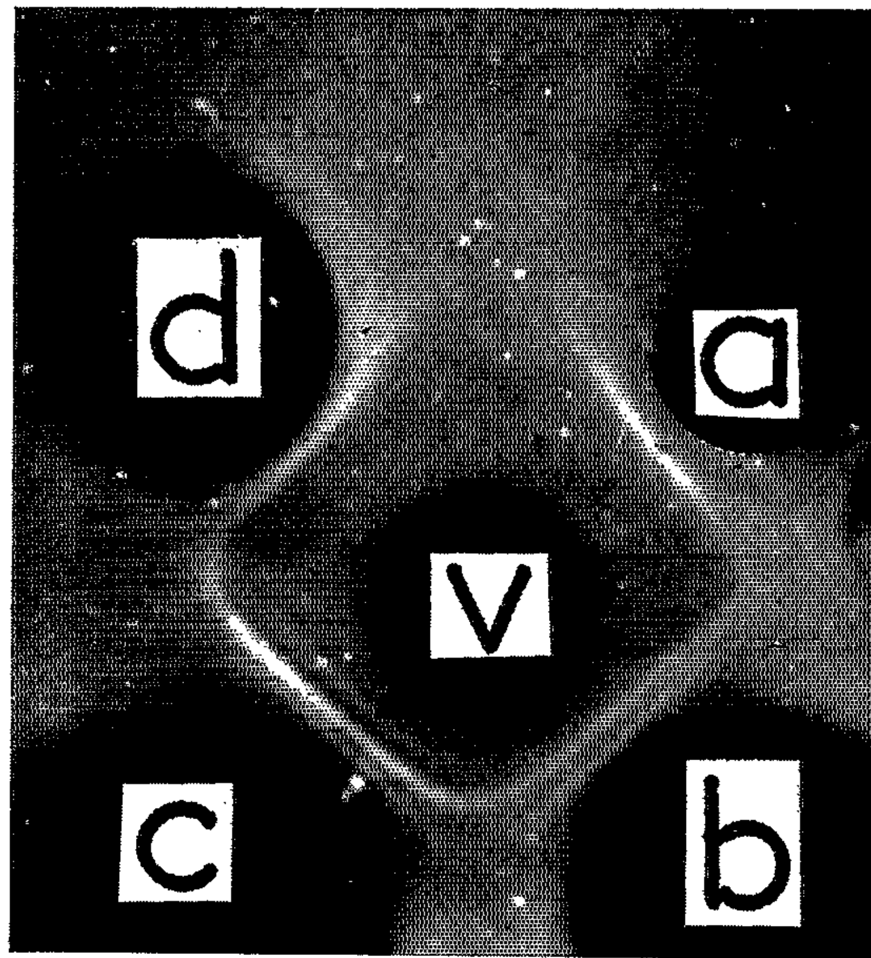
Bien que les injections intramammaires n'aient été faites qu'avec du virus de type I, on peut noter que les titres séroneutralisants pour les types II (principalement) et III sont loin d'être négligeables (tableau III). Ceci est également vrai pour le sérum sanguin (tableau II). Il s'agit là du phénomène connu d'« entraînement » dû à la communauté antigénique des trois types du poliovirus.

Enfin, l'activité anticorps de ces globulines paraît stable : des titrages d'échantillons de lactosérum filtrés bactériologiquement et conservés à + 4° ont donné les mêmes résultats à 11 mois d'intervalle.

Premiers essais de prévention chez le Singe : *Inocuité.* — L'injection sous-cutanée de 20 cm³ de lactoglobulines antipoliomyélitiques purifiées n'a produit aucune réaction chez les vingt singes ainsi traités.

Prévention. — Du virus de la poliomyélite (type I) est inoculé au Cynocéphale, par voie intracérébrale (0,25 ml à 10^{-3}). Les témoins sont gardés

MM. Pierre Lépine, J.-André Thomas et Jean Leclerc.



Réaction de précipitation en gélose, entre le virus et les lactoglobulines immunes, fractionnées par le sulfate d'ammonium; coloration au ponceau S.

Fractions préparées à partir des lactoglobulines brutes précipitées à 0,5 sat. (fraction I).

a. Fraction II précipitée à 0,25 sat., contenant un reste de caséine, anticorps relativement peu abondant étant donnée la forte concentration de l'échantillon.

b. Fraction III précipitée du surnageant de II à 0,4 sat., pH 6; concentrée 70,7 fois : anticorps abondants.

c. Fraction IV précipitée de III à 0,3 sat., concentrée 129 fois : anticorps abondants.

d. Fraction V précipitée du surnageant de IV à 0,4 sat., concentrée 496 fois : anticorps relativement peu abondants.

v, Virus poliomyélitique type I.

TABLEAU I.

Numéro de l'injection précédant le prélèvement.	Date du prélèvement.	Titre séroneutralisant du lactosérum. Virus type I.	Virus type II.	Virus type III.
0	12 avril 1961	0	0	0
1	2 » »	0	0	0
2	8 » »	1/40	0	0
3	15 » »	1/160	0	0
4	25 » »	1/10 240	1/160	1/10
Interruption des injections pendant deux mois et demi.				
	18 sept. 1961	1/1 280	–	–
	5 déc. »	1/640	–	–
Reprise des injections.				
5	8 déc. 1961	1/320	–	–
6	15 » »	1/2 560	–	–
7	22 » »	1/16 000	1/640	0
8	29 » »	1/32 000	1/640	<1/20
9	5 janv. 1962	1/32 000	1/1 280	1/20
10	26 » »	1/16 000	1/1 000	<1/1 000
11	2 fév. »	1/16 000	<1/1 000	<1/1 000
12	9 » »	1/8 000	1/1 000	<1/1 000
13	15 » »	1/8 000	1/1 000	0
14	22 » »	1/10 240	1/640	0

TABLEAU II.

Titre des anticorps du sérum sanguin après 20 injections de virus par la voie mammaire.

	Date du prélèvement.	Virus type I.	Virus type II.	Virus type III.
Sérum sanguin	21 mars 1962	1/256 000	1/10 240	1/40

TABLEAU III.

Titre séroneutralisant des lactoglobulines précipitées par le sulfate d'ammonium.

Fraction.	Vol. lactosérum / Vol. globuline.	Dates des prélèvements.	Titre séroneutralisant. Virus type I.	Virus type II.	Virus type III.
III (0,4 sat. pH 6)	79,7	Du 24 janv. au 5 fév. 1962	1/128 000	1/32 000	1/160
IV (0,3 sat.)	129	Du 4 au 22 janv. 1962	1/160 000	1/40 000	1/10 000
V (0,4 sat.)	496,1	Du 4 au 22 janv. 1962	1/40 960	1/1 280	1/10

tels. Les traités, laissés dans la même cage que les témoins, reçoivent 20 ml de lactoglobulines anticorps sous la peau (titre 1/160 000).

Dans un premier essai, portant sur deux animaux, le témoin est atteint de poliomyélite au 14e jour et se trouve paralysé. Par contre, le singe ayant reçu les lactoglobulines reste définitivement indemne. Une autre expérience porte sur neuf singes, dont trois témoins. Les six traités reçoivent respectivement une injection de lactoglobulines anticorps 1 h avant, puis 1, 5, 24, 48 et 72 h après l'inoculation intracérébrale de virus. Un témoin est atteint de poliomyélite avec paralysie complète de l'arrière-train au 14e jour; un autre est atteint au 16e jour avec paralysie moins accentuée du train postérieur; le troisième témoin résiste spontanément. Parmi les six singes traités, seul celui injecté à la 48e heure fait une parésie fruste au 14e jour, avec rétablissement complet dès le 16e jour. Tous les autres singes restent indemnes.

Commentaires. — Ces premiers essais montrent que les lactoglobulines antipoliomyélitiques sont parfaitement supportées par le Singe en injection sous-cutanée et qu'elles peuvent le protéger contre la poliomyélite expérimentale, même lorsqu'elles sont injectées plusieurs heures après l'inoculation intracérébrale du virus. Il reste à répéter de telles expériences avec des virus hypervirulents, tout en augmentant éventuellement la dose de lactoglobulines, dans l'espoir d'entreprendre des essais de prévention chez l'Homme.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) J.-A. THOMAS et J. LECLERC, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1960.

(2) J.-A. THOMAS et J. LECLERC, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2785.

(3) C. LEVADITI, G. HORNUS et P. LÉPINE, p. 801, *in* C. LEVADITI et P. LÉPINE, *Les ultravirus des maladies humaines*, Maloine, Paris, 1948.

(4) M. RAYNAUD, M. DIGEON, P. LÉPINE, L. NICOL, R. CORVAZIER et M. CHEYROUX, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3288.

(*Institut Pasteur, Service des Virus et Service de Biologie cellulaire.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Nombre des extensions d'un degré donné d'un corps $\mathfrak{p}$-adique: énoncé des résultats et préliminaires de la démonstration (espace des polynomes, transformation* T). Note (*) de M. **Marc Krasner**, présentée par M. René Garnier.

Soient k un corps valué localement compact, $\mathfrak{p}$ son idéal premier, $\bar{k}$ son corps résiduel, p' et p les caractéristiques de k et de $\bar{k}$, $q = p^{f_0}$ le nombre d'éléments du corps (qui est fini) $\bar{k}$, $\mathfrak{k}$ une clôture algébrique valuée de k, Q_p le corps p-adique rationnel et, dans le cas $\mathfrak{p}$-adique ($p' = 0$), $n_0 = (k : Q_p)$. Si $K \subset \mathfrak{k}$ est une extension séparable de k de degré donné n et si $\mathfrak{P}$ est son idéal premier, posons $(p) = \mathfrak{P}^E$ (donc $E = +\infty$ si $p' = p$ et est l'ordre de ramification de K/Q_p si $p' = 0$) et $n = hp^m$, où h est premier à p. Si $\mathfrak{D}_{K/k}$ est la différente de K/k, écrivons-la sous la forme $\mathfrak{p}\,\mathfrak{P}^{j-1}$ et appelons ρ la partie entière $[j : E]$ de $j : E$. M. Ö. Ore a montré que, si K/k est complètement ramifiée et si s est le plus grand entier $\leq n$ tel que $p^s \mid j$, on a $sE \leq j \leq mE$, et que si j satisfait à cette condition, il existe des extensions complètement ramifiées K/k de degré n telles que $\mathfrak{D}_{K/k} = \mathfrak{p}\mathfrak{P}^{j-1}$. Soient $\mathfrak{N}^{(r)}_{k,n,j}$ (où j satisfait à la condition d'Ore) le nombre des $K \subset \mathfrak{k}$ de cette forme et, dans le cas $\mathfrak{p}$-adique, $\mathfrak{N}^{(r)}_{k,n}$ et $\mathfrak{N}_{k,n}$ les nombres des extensions complètement ramifiées respectivement quelconques $K \subset \mathfrak{k}$ telles que $(K : k) = n$. Posons $l_j = q - 1$ ou 1 selon que $j < mE$ ou $j = mE$ et $\varepsilon(s) = p^{-1} + p^{-2} + \ldots + p^{-s}$ si s est un entier > 0, $\varepsilon(0) = 0$ et $\varepsilon(-1) = -\infty$. Si k est $\mathfrak{p}$-adique, posons $N = (K : Q_p) = nn_0$. On a alors les

Théorème 1 :

$$\mathfrak{N}^{(r)}_{k,n,j} = nl_j q^{\frac{E}{p}+\frac{E}{p^2}+\ldots+\frac{E}{p^\rho}+\left[\frac{j-\rho E}{p^{\rho+1}}\right]}.$$

Théorème 2. — *Si k est $\mathfrak{p}$-adique,* $\mathfrak{N}^{(r)}_{k,n}$ et $\mathfrak{N}_{k,n}$ *sont finis et l'on a*

$$\mathfrak{N}^{(r)}_{k,n} = n \sum_{s=0}^{m} p^s \{p^{\varepsilon(s)N} - p^{\varepsilon(s-1)N}\},$$

$$\mathfrak{N}_{k,n} = \left(\sum_{d \mid h} d\right)\left(\sum_{s=0}^{m}{}' \frac{p^{m+s+1} - p^{2s}}{p-1}\{p^{\varepsilon(s)N} - p^{\varepsilon(s-1)N}\}\right).$$

1. Soient k un corps valué complet (au sens d'Ostrowski), $|\ldots|$ sa valuation, $\omega(\ldots) = -\text{Log}\,|\ldots|$ son ordre valuatif, $\mathfrak{k}$ une clôture algébrique valuée de k, $G = G_{\mathfrak{k}/k}$ le groupe de Galois de $\mathfrak{k}/k$, S_k l'ensemble des polynomes unitaires irréductibles d'une variable x à coefficients dans k.

Si $f(x)$, $g(x)$ sont $\in S_k$, notons $R(f, g)$ leur résultant. A signe près, $R(f, g)$ coïncide avec le produit des $f(\beta)$, où β parcourt l'ensemble (répété selon l'ordre de leur multiplicité) $Z(g)$ des zéros de $g(x)$ dans $\mathfrak{k}$, et aussi avec celui des $g(\alpha)$, où α parcourt l'ensemble $Z(f)$ analogue. Tous les $f(\beta)$, $\beta \in Z(g)$ sont conjugués par rapport à k et, puisque k est complet, ont une même valuation. D'où, n et m désignant les degrés respectifs des $f(x)$, $g(x)$, on a $|R(f, g)| = |f(\beta)|^m$ (et, de même, $= |g(\alpha)|^n$) pour tout $\beta \in Z(g)$ [et tout $\alpha \in Z(f)$].

Soit $Z(f) = \{\alpha = \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n\}$, où α a été choisi d'avance et les autres zéros de $f(x)$ ont été rangés d'une manière telle que les distances $r_i = |\alpha_i - \alpha|$ croissent (au sens large) avec i. La suite $r_1 = 0, r_2, \ldots, r_n$ ne dépend pas du choix de α, car, si $\alpha' \in Z(f)$, il existe un $\sigma \in G$ tel que $\alpha' = \sigma.\alpha$. Mais, k étant complet, tous les $\sigma \in G$ sont des isométries et la distance $d(\sigma.\alpha_i, \alpha')$ est $= d(\alpha_i, \alpha) = r_i$. Ainsi, la distance minimale d'un $\alpha \in Z(f)$ aux zéros $\alpha' \neq \alpha$ de $f(x)$ ne dépend pas du choix de α et est, par suite, égale à la distance minimale $\Delta(f)$ des zéros distincts de $f(x)$ dans $\mathfrak{k}$.

Soit $\beta \in Z(g)$, et soit $\alpha = \alpha(\beta)$ un des zéros de $f(x)$ les plus proches de β. La distance $d(\alpha, \beta(\alpha))$ ne dépend pas du choix de β. En effet, si $\beta' \in Z(g)$, il existe un $\sigma \in G$ tel que $\beta' = \sigma.\beta$ et $d(\beta', \sigma.\alpha)$, égale à $d(\beta, \alpha)$, est la plus courte des distances $d(\beta', \sigma.\alpha') = d(\beta, \alpha')$, où α' parcourt $Z(f)$. Mais $\alpha' \to \sigma.\alpha'$ est une permutation des zéros de $f(x)$. Ainsi, $d(\beta, \alpha(\beta))$ est égale, pour tout $\beta \in Z(g)$, à la plus courte distance $\Delta(f, g)$ entre les zéros de $f(x)$ et ceux de $g(x)$. Si f, g, h sont $\in S_k$, et si $\beta(\alpha)$ et $\gamma(\alpha)$ sont les zéros de $g(x)$ et de $h(x)$, qui sont parmi les plus proches à un $\alpha \in Z(f)$, $\Delta(g, h) \leqq d(\beta(\alpha), \gamma(\alpha))$ ne dépasse pas $\operatorname{Max}[d(\alpha, \beta(\alpha)), d(\alpha, \gamma(\alpha))]$, qui est $= \operatorname{Max}[\Delta(f, g), \Delta(f, h)]$.

Si l'on pose $\alpha(\beta) = \alpha = \alpha_1$, $|f(\beta)|$ est le produit des $|\beta - \alpha_i|$. Par définition, $|\beta - \alpha_i|$ est $\geqq |\beta - \alpha(\beta)| = \Delta(f, g)$. Or, si $r_i = |\alpha - \alpha_i|$ est $\leqq \Delta(f, g)$, $|\beta - \alpha_i|$ ne dépasse pas $\operatorname{Max}[|\beta - \alpha|, r_i]$, lequel est $\Delta(f, g)$, d'où $|\beta - \alpha_i| = \Delta(f, g)$. Et si $r_i > \Delta(f, g)$, on a $|\beta - \alpha_i| = |\alpha - \alpha_i| = r_i$. Ainsi, on a $|\beta - \alpha_i| = \operatorname{Max}[\Delta(f, g), r_i]$ et $|f(\beta)|$ est le produit des $\operatorname{Max}[\Delta(f, g), r_i]$. Pour un $f \in S_k$ fixé, c'est une fonction strictement croissante $M_f(\Delta)$ de $\Delta = \Delta(f, g)$. Si $f(x)$ est séparable (donc $r_2 = \Delta(f) > 0$), et si $\Delta \leqq \Delta(f)$, on a $M_f(\Delta) = (r_2, \ldots, r_n)\,\Delta$, donc $= |\mathfrak{D}_f|\,\Delta$, où $\mathfrak{D}_f$ [la *différente* de $f(x)$] est l'idéal engendré par la dérivée $f'(\alpha)$ de $f(x)$ en α [il ne dépend pas du choix de α, car tous les $f'(\alpha)$ sont conjugués par rapport à k et ont une même valuation].

a étant un nombre réel > 0, organisons S_k par la distance

$$d_a(f, g) = |R(f, g)|^{a:mn}$$

[égale aussi à $|f(\beta)|^{a:n}$ et à $|g(\alpha)|^{a:m}$, où α, β sont des zéros arbitraires des f, g]. $d_a(f, g) = 0$ équivaut à $R(f, g) = 0$, c'est-à-dire, vu que $f(x)$ et $g(x)$ sont unitaires et irréductibles, à $f = g$. D'autre part, puisque

$R(g, f) = R(f, g)$, on a $d_a(g, f) = d_a(f, g)$. Enfin, puisque, pour un f fixé, $d_a(f, g)$ est une fonction strictement croissante $M_f(\Delta)^{a:n}$ de $\Delta = \Delta(f, g)$, et puisque, si f, g, h sont $\in S_k$, un au moins des $\Delta(g, f)$, $\Delta(h, f)$ est $\geqq \Delta(g, h) = \Delta(h, g)$, un au moins des $d_a(g, f)$, $d_a(h, f)$ est $\geqq d_a(g, h)$ et $d_a(g, h)$ est $\leqq \mathrm{Max}\,[d_a(g, f), d_a(h, f)]$. Ainsi, $d_a(f, g)$ est une distance ultramétrique et l'on notera $S_{k,a}$ l'ensemble S_k organisé en espace ultramétrique par cette distance. On aura à considérer, en particulier, le sous-ensemble de S_k constitué par les $f \in S_k$ de degré n. On le considérera toujours comme un sous-espace de l'espace $S_{k,n}$ (on fera donc le choix $a = n$), et ce sous-espace sera noté $S_k^{(n)}$. Sa distance est $d_n(f, g) = |f(\beta)|$ $(\beta \in Z(g))$.

2. Soit T l'application $\beta \to f_{\beta/k}(x)$ de $\mathfrak{k}$ sur S_k appliquant tout $\beta \in \mathfrak{k}$ sur son polynome minimal $f_{\beta/k}(x)$ par rapport à k. Soient α, $\beta \in \mathfrak{k}$, $f(x) = T.\alpha$, $g(x) = T.\beta$. Alors, on a $\Delta(f, g) \leqq |\beta - \alpha|$, d'où, si n est le degré de $f(x)$, $d_n(f, g) = M_f(\Delta(f, g))$ est $\leqq M_f(|\beta - \alpha|)$. Ainsi, T applique le cercle (par exemple, circonférencié) $C(\alpha, r; \mathfrak{k})$ de centre α et de rayon r dans $\mathfrak{k}$ dans le cercle $C(f, M_f(r); S_{k,n})$ de centre f et de rayon $M_f(r)$ dans $S = S_{k,n}$. Montrons que $T.C(\alpha, r; \mathfrak{k})$ est $= C(f, M_f(r); S)$. En effet, soit $g \in C(f, M_f(r); S)$ et soit β' un zéro de g dans $\mathfrak{k}$, donc $g = T.\beta'$. Soit $\alpha' = \alpha(\beta')$ un des zéros de f les plus proches de β'. Alors, on a $d_n(f, g) = M_f(d(\beta', \alpha'))$ et, puisque $M_f(r)$ est strictement croissante, et $d_n(f, g) \leqq M_f(r)$, on a $d(\beta', \alpha') \leqq r$. Mais il existe un $\sigma \in G$ tel que $\sigma.\alpha' = \alpha$, d'où, si $\beta = \sigma.\beta'$, on a $d(\beta, \alpha) = d(\beta', \alpha') \leqq r$ et $\beta \in C(\alpha, r; \mathfrak{k})$. Et, β étant un zéro de g, on a $g = T.\beta \in T.C(\alpha, r; \mathfrak{k})$.

Nous voyons, en plus, que tout $\beta' \in T^{-1}.C(f, M_f(r); S)$ a un conjugué dans $C(\alpha, r; \mathfrak{k})$, donc appartient à un conjugué $C(\alpha_i, r; \mathfrak{k})$ de ce dernier cercle. Certains de ces cercles peuvent être confondus, mais cela n'arrive pas si $f(x)$ est séparable et $r < \Delta(f)$, auquel cas leur nombre est exactement n.

Soit $\mathfrak{k}'$ un sous-espace quelconque de $\mathfrak{k}$ stable par les automorphismes de $\mathfrak{k}/k$, et soit $S' = T.\mathfrak{k}'$. Alors, visiblement, $\mathfrak{k}' = T^{-1}.S'$, $T.C(\alpha, r; \mathfrak{k}')$ est $C(f, M_f(r); S')$ (où $\alpha \in \mathfrak{k}'$) et $T^{-1}.C(f, M_f(r); S')$ est la réunion des $C(\alpha_i, r; \mathfrak{k}')$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$. L'ensemble $\mathfrak{k}^{(n)}$ des $\alpha \in \mathfrak{k}$ de degré n par rapport à k est un tel sous-espace $\mathfrak{k}'$ et $T.\mathfrak{k}^{(n)} = S_k^{(n)}$.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'effectivité des séries de base de polynomes.* Note (*) de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

Je donne ici quelques applications des résultats résumés dans une Note précédente de même titre (¹).

3. Quelques cas particuliers. — *Premier exemple.* — Étant donné deux espaces vectoriels topologiques G_1 et G_2, nous désignons par $G_1 \otimes_\pi G_2$ le produit tensoriel topologique des deux espaces et par $G_1 \hat{\otimes}_\pi G_2$ son complété.

Supposons que Γ et $\mathfrak{A}$ soient des espaces de Fréchet et qu'on ait sur $\mathfrak{A}$ un système de séries de base défini au moyen de Γ et des applications linéaires u et v. Si i est l'application identique de E sur lui-même, l'application $u \otimes i$ se prolonge alors en une épijection continue de $\Gamma \hat{\otimes}_\pi E$ sur $\mathfrak{A} \hat{\otimes}_\pi E$ et l'on peut définir un système de séries de base sur $\mathfrak{A} \hat{\otimes}_\pi E$ par $\Gamma \hat{\otimes}_\pi E$, $u \otimes i$, $v \otimes i$. Pour que ce système soit effectif, il faut et suffit que le premier le soit.

Deuxième exemple. — Γ est un espace $\mathcal{H}_\Delta$ de fonctions holomorphes dans le domaine Δ, à valeurs dans C nulles à l'infini si $\infty \in \Delta$. (On suppose de plus que $\complement \Delta$ contient une infinité de points.) $\mathfrak{A}$ (E) est l'espace $\mathcal{H}_D$ des fonctions holomorphes dans le domaine D borné simplement connexe, u est une application bornée de $\mathcal{H}_\Delta$ dans $\mathcal{H}_D$. u est alors défini au moyen d'une fonction L holomorphe sur $U \times D$ (U voisinage de $\complement \Delta$) nulle sur $\{\infty\} \times D$ si $\infty \in \complement \Delta$. De plus, si $\gamma \in \Gamma$ et $f = u(\gamma)$, on a

$$f(z) = \frac{1}{2i\pi} \int_\Lambda \gamma(x) \, L(x, z) \, dx. \tag{1}$$

[Le contour Λ laissant en son intérieur les points singuliers de toutes les fonctions $x \to L(x, z)$ $(z \in D)$, et à son extérieur ceux de γ, et étant parcouru dans le sens direct.]

Les coefficients a_m de la série de base de f associée à γ sont donnés par

$$a_m = \frac{1}{2i\pi} \int_\Lambda \varphi_m(x) \, \gamma(x) \, dx, \tag{2}$$

φ_m étant une fonction holomorphe dans un voisinage U_m de $\complement \Delta$.

Pour qu'il y ait effectivité, il faut et il suffit qu'à tout compact H contenu dans D, on puisse associer un voisinage U_H de $\complement \Delta$ tel que, pour tout compact K contenu dans U_H, la série

$$\sum_{m=0}^{\infty} \varphi_m(x) \, q_m(z)$$

converge uniformément sur $K \times H$ vers $L(x, z)$.

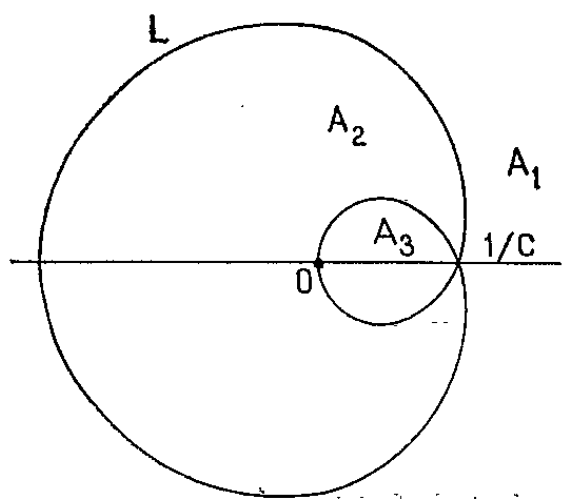
Troisième exemple. — Γ est encore $\mathcal{H}_\Delta$ mais $\mathfrak{A}(E)$ est un espace $\mathcal{J}_{\rho k}$ de première espèce [j'ai défini ces espaces dans une Note précédente (²)] et u est une application linéaire bornée de Γ dans $\mathcal{J}_{\rho k}$. f et a_m sont encore déterminés par (1) et (2) mais L est définie sur $U \times C$. De plus, pour tout compact $K \subset U$, on doit avoir si $\nu \in N^*$:

$$\forall x \in K, \qquad \forall z \in C, \qquad L(x, r e^{i\varphi})\, e^{-r\rho\left[k(\varphi)+\frac{1}{\nu}\right]} \leq M < \infty \qquad (z = r e^{i\varphi}).$$

Pour qu'il y ait effectivité, il faut et il suffit qu'il existe un voisinage U_1 de $\complement\Delta$ dans lequel toutes les fonctions φ_m soient définies et qu'à tout $\nu \in N^*$ on puisse associer un voisinage U_ν de $\complement\Delta$ tel que pour tout compact $K \subset U_\nu$ la série

$$\sum_{m=0}^{\infty} \varphi_m(x)\, q_m'(r e^{i\varphi})\, e^{-r\rho\left[k(\varphi)+\frac{1}{\nu}\right]} \qquad (r e^{i\varphi} = z) \tag{3}$$

converge uniformément sur $K \times C$.



Si Γ est un espace $\mathcal{J}_{\rho k}$ et $\mathfrak{A}$ (E) un espace de même type ou un espace $\mathcal{H}_D$ on peut se ramener à l'un des deux cas précédents. Le cas des espaces de fonctions holomorphes à valeurs dans un espace E localement convexe complet se traite d'une manière analogue.

4. Applications aux séries de Bruwier. — Étant donné une fonction f holomorphe dans un voisinage de l'axe réel nous appellerons séries de Bruwier de f la série

$$\sum_{m=0}^{\infty} a_m \frac{(z+mc)^m}{m!} \qquad (c > 0), \tag{4}$$

où

$$a_m = f^{(m)}(mc) - c f^{(m+1)}(-mc).$$

Les résultats qui suivent complètent une Note d'O. Perron (³).

Théorème 5. — *Pour qu'une famille de séries de la forme*

$$\sum_{m=0}^{\infty} a_m(x) \frac{(z+mc)^m}{m!} \tag{5}$$

dépendant du paramètre x qui décrit l'ensemble X, *converge uniformément sur tout produit de la forme* X × B (B *borné du plan complexe*), *il faut et il suffit que* (5) *converge uniformément sur* X × { o }.

On a un théorème analogue pour la convergence de la série des valeurs absolues et la démonstration du théorème 5 montre que la croissance d'une fonction qui est la somme d'une série convergente quelconque du type de la série (4) est au plus d'ordre 1 type $1/c$.

Si $\mathcal{A}$ (E) est un espace vectoriel $\mathcal{J}_{1k}$ muni de la topologie de la convergence compacte dans C, si D est le domaine de $\mathcal{G}_1$ associé à $\mathcal{C}_1^+$ (²) et si u est l'application de $\mathcal{H}_D$ sur $\mathcal{J}_{1k}$ qui est l'inverse de celle définie par la transformation de Laplace, si $\mathcal{H}_D$ est muni de la topologie de la convergence compacte, si Π est l'espace $\mathcal{T}$ des polynomes, si w est l'application

$$f \to \sum_{m=0}^{\infty} [f^{(m)}(-mc) - cf^{(m+1)}(-mc)]\, q_m \qquad \left[q_m(z) = \frac{(z+mc)^m}{m\,!}\right]$$

de $\mathcal{T}$ dans S_Q et si $v_0 = wu$, on définit un système de séries de base sur $\mathcal{J}_{1k}$.

Soit L la courbe qui est le lieu géométrique des points images des nombres complexes x vérifiant

$$\left|\frac{c}{x}e^{-\frac{c}{x}}\right| = \frac{1}{e}.$$

Cette courbe partage C en trois domaines A_1, A_2, A_3 placés comme l'indique la figure (le point double de la courbe a pour abscisse $1/c$. La fonction $k \in \mathcal{C}_1^+$ et le domaine D de $\mathcal{G}_1$ qui lui est associé sont déterminés par le théorème :

THÉORÈME 6. — *Si* D *appartient à* $\mathcal{G}_1$ *et si k est la fonction de* $\mathcal{C}_1^+$ *associée à* D, *pour que le système de séries de base défini précédemment sur* $\mathcal{J}_{1k}$ *soit effectif, il faut et il suffit que* $\complement$D *soit contenu dans* A_1.

Enfin il est intéressant de remarquer que si $x \in A_3$, si γ est la fonction $z \to 1/(x-z)$ et par conséquent $u(\gamma)$ la fonction $z \to (1/x)\, e^{z/x}$, la série de base correspondante est convergente, mais sa limite est

$$\frac{1}{x}\,\frac{x-c}{x}\,\frac{t}{t-c}\,e^{\frac{z}{t}},$$

où t est la racine de plus grand module de l'équation en t :

$$\frac{e^{-\frac{c}{x}}}{x} = \frac{e^{-\frac{c}{t}}}{t}.$$

Cette racine est en même temps l'unique racine de l'équation située dans A_1.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(¹) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2697.

(²) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3296.

(³) O. PERRON, *Math. Z.*, 45, 1939, p. 127-141.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques propriétés des représentations conformes des domaines euclidiens à n dimensions.* Note (*) de M. **Petru Caraman**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans la présente Note, nous donnons plusieurs caractérisations des représentations conformes et ensuite, nous établissons l'extension d'un théorème de Fédoroff relativement à une sous-classe de celles-ci.

1. Lemme. — *Dans un point de différentiabilité d'une représentation* $T = f(t)$, *la condition*

$$\lim_{|t-t_0|_s \to 0} \frac{|f(t)-f(t_0)|}{|t-t_0|_s} = \left|\frac{\partial f(t_0)}{\partial s}\right| = K(t_0),$$

pour toute direction s (*où* $|t-t_0|_s \to 0$ *signifie que* t *tend vers* t_0 *dans la direction* s), *est équivalente à l'existence de la limite*

$$\lim_{t \to t_0} \frac{|f(t)-f(t_0)|}{|t-t_0|} = \sqrt[n]{|J(t_0)|} = K(t_0),$$

où t *tend vers* t_0 *d'une manière arbitraire.*

Remarque. — L'affirmation de ce lemme cesse d'être vraie si nous remplaçons l'hypothèse de la différentiabilité de $f(t)$ en t_0 par l'hypothèse de l'homéomorphie de $f(t)$ au voisinage de t_0, comme on peut s'en convaincre par l'exemple suivant :

$$f(z) = \begin{cases} \dfrac{|z|^2}{\arg z} e^{i \arg z} & \text{si } |z| \leqq \arg z, \quad 0 < \arg z \leqq 2\pi, \\ \left[\arg z + (\theta - \arg z)\dfrac{\theta}{2\pi}\right] e^{i \arg z} & \text{si } |z| > \arg z, \quad |z| = \theta, \quad 0 < \arg z < \theta, \quad 0 < \theta < 2\pi, \\ 0 & \text{si } z = 0. \end{cases}$$

En effet, $|\partial f(0)/\partial s| = 0$ pour toute direction s (z étant la variable complexe), tandis que

$$\lim_{n \to \infty} \frac{|f(z_n) - f(0)|}{|z_n|} = 1,$$

si la suite $\{z_n\}$ tend vers zéro et $|z_n| = \arg z_n$.

En vertu du lemme précédent et de l'inégalité $\Lambda_f/\lambda_f \leqq p_1^3 < \infty$ établie par nous dans une Note précédente [1] et où $T = f(t)$ est une représentation quasi-conforme et $p_1(t)$ est le rapport des demi-axes extrêmes des ellipsoïdes infinitésimaux qui interviennent dans la définition des représentations quasi conformes [notre article [2]], nous obtenons le

Théorème 1. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une représentation* $T = f(t)$, *quasi conforme dans* D, *soit conforme, est qu'on ait*

$$\Lambda_f(t) = \lambda_f(t)$$

partout dans D.

Nous rappelons les notations :

$$\Lambda(t)=\overline{\lim_{h\to 0}}\frac{|f(t+h)-f(t)|}{|h|},\qquad \lambda(t)=\underline{\lim_{h\to 0}}\frac{|f(t+h)-f(t)|}{|h|}.$$

THÉORÈME 2. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une représentation homéomorphe* T = *f* (*t*) *soit conforme est que la matrice jacobienne* $\mathcal{J}$ *ait la forme*

$$\mathcal{J}(t)=\|\bar{x}^i_j(t)\|=\rho(t)\|\alpha^i_j(t)\|,$$

où $\rho(t)$ *est une fonction réelle et* $\|\alpha^i_j(t)\|$ *est une matrice orthogonale.*

Nous remarquons ensuite, qu'une représentation conforme ne peut pas avoir la dérivée directionnelle

$$\frac{\partial f(t_0)}{\partial s}=\lim_{|t-t_0|_s\to 0}\frac{f(t)-f(t_0)}{|t-t_0|_s}=\mathrm{K}(t_0),$$

pour toute direction s et pour tout point t_0 d'un ensemble ouvert.

2. Fédoroff [3] a défini les fonctions monogènes des domaines euclidiens à trois dimensions. Voici la définition correspondante que nous donnons pour celles des domaines euclidiens à n dimensions :

Une fonction vectorielle $f(t)$ s'appelle *monogène au sens de Fédoroff* dans un point $t_0\in \mathrm{D}\subset \mathrm{E}_n$ (E_n, l'espace euclidien à n dimensions) si :

1° $f(t)$ admet une dérivée directionnelle en t_0 dans toute direction s. La dérivée directionnelle peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\partial f(t_0)}{\partial s}=pe_s+qe'_s,$$

où e_s est le verseur dans la direction s et e'_s est un verseur perpendiculaire sur e_s.

2° p et q sont indépendants de s.

Si les conditions 1° et 2° sont vérifiées dans tous les points d'un domaine, la fonction vectorielle respective s'appelle monogène au sens de Fédoroff dans le domaine.

De la relation

$$\left|\frac{\partial f(t_0)}{\partial s}\right|^2=p^2(t_0)+q^2(t_0)$$

pour tout s, nous déduisons que la classe des représentations topologiques effectuées par les fonctions différentiables monogènes au sens de Fédoroff est une sous-classe de la classe des représentations conformes.

Pour les fonctions monogènes au sens de Fédoroff, nous établissons l'extension suivante d'un théorème de Fédoroff [3] :

THÉORÈME 3. — *Si la fonction vectorielle* $f(t)$ *est différentiable et monogène au sens de Fédoroff dans tous les points d'un domaine* $\mathrm{D}\subset\mathrm{E}_n$, *où* n *est un entier impair, alors dans ce domaine :*

$$f(t)=pt+\mathrm{C},$$

où p *est une constante réelle, tandis que* C *en est une hypercomplexe.*

Le fait que le théorème est vrai seulement dans l'hypothèse de l'imparité de la dimension de l'espace est une conséquence de ce qu'un certain déterminant qui intervient dans la démonstration est symétrique gauche. D'ailleurs, dans le cas $n = 2$, les fonctions monogènes au sens de Fédoroff coïncident avec les fonctions monogènes ordinaires, qui ne se réduisent pas à la forme précédente.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2916.

(2) Petru Caraman, *Rev. Math. pures et appl.*, Acad. R. P. Roumaine, 6, 1961, p. 311-356.

(3) V. S. Fédoroff, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 72, 1950, p. 637-639.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la résolution du problème de Dirichlet pour le cercle dans quelques cas particuliers.* Note (*) de M. **Caius Jacob**, présentée par M. Henri Villat.

1. Le problème de Dirichlet pour le cercle, résolu en général par l'intégrale de Poisson ou bien, sous forme complexe, par la formule de Schwarz-Villat, intervient dans de nombreuses applications à la mécanique des milieux continus. Aussi, n'est-il pas sans intérêt d'en donner la solution, n'exigeant que des calculs simples, dans quelques cas particuliers.

2. Soit à déterminer la fonction $F(z) = U(x, y) + iV(x, y)$, de la variable complexe $z = x + iy$, qui est holomorphe dans le cercle $D(|z| < a)$, de frontière $C(|z| = a)$, continue sur $D + C$, à l'exception d'un nombre fini de points $z_j = ae^{i\theta_j} \in C$, $(\theta_j < \theta_{j+1})$, $(j = 1, 2, \ldots, n)$, et telle que sur la frontière C on ait

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{Re}\{F(z)\}|_C = R(x, y) \operatorname{Re}\{G(z)\}|_C$$

sauf aux points z_j. Ici $R(x, y)$ est une fonction rationnelle de x et y, n'ayant pas de singularités sur C, tandis que $G(z)$ est une fonction holomorphe dans D, dont la partie réelle est continue sur $D + C$, sauf aux points z_j, où elle présente sur C des discontinuités de première espèce.

En vertu de la relation $x^2 + y^2 = a^2$, la fonction rationnelle $R(x, y)$ peut être remplacée dans (1) par d'autres plus simples, mais la fonction rationnelle

$$\text{(2)} \qquad M(z) = R[2^{-1}(z + a^2 z^{-1}),\ -2^{-1} i (z - a^2 z^{-1})]$$

est déterminée d'une façon unique. Elle est réelle sur C et possède, par conséquent, des singularités polaires en des points isolés, symétriques par rapport à C. Soit $F_0(z)$ la partie principale de $M(z)$ relativement à ceux de ses pôles qui se trouvent dans D. On a

$$\text{(3)} \qquad M(z) = F_0(z) + \overline{F}_0(a^2 \bar{z}^{-1}) + k',$$

k' étant une constante réelle qu'on détermine aisément. Soit de même $H_0(z)$ la partie principale de $F_0(z)\, G(z)$ relativement à ses singularités polaires dans D.

Compte tenu du théorème du cercle de L. M. Milne-Thomson, on aura pour $z \in D$, à une constante imaginaire pure près,

$$\text{(4)} \qquad F(z) = [\overline{F}_0(a^2 \bar{z}^{-1}) + k']\, G(z) + F_0(z)\, G(z) - H_0(z) + \overline{H}_0(a^2 \bar{z}^{-1}).$$

3. Signalons quelques cas particuliers importants de la formule (4) :

a. Si $G(z) = 1$, la solution du problème de Dirichlet, relativement aux données rationnelles $R(x, y)$ sur la frontière, est donnée par

$$\text{(5)} \qquad F(z) = 2\overline{F}_0(a^2 \bar{z}^{-1}) + k';$$

autrement dit, à une constante réelle près, elle est égale au double de la partie principale de $M(z)$ relativement à ceux de ses pôles qui sont à l'extérieur de C. C'est donc une fonction rationnelle.

b. Soit C_j l'arc de circonférence ouvert (z_j, z_{j+1}) $(j = 1, 2, \ldots, n)$, avec $z_{n+1} = z_1$. Soit $G(z)$ la solution bien connue, à partie réelle bornée, du problème de Dirichlet avec les données : $\operatorname{Re}\{G(z)\} = \varphi_j$ pour $z \in C_j$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$, les φ_j étant des constantes. La formule (4) résout, dès lors, le problème de Dirichlet pour le cercle, avec les données : $\operatorname{Re}\{F(z)\} = \varphi_j R(x, y)$ pour $z \in C_j$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$.

c. En prenant $\varphi_j = 1$ si $j = h$ et $\varphi_j = 0$ si $j \neq h$, $G(z)$ se réduit à

$$(6) \qquad G_h(z) = -(2\pi)^{-1}(\theta_{h+1} - \theta_h) - i\pi^{-1}\log[(z - z_{h+1})(z - z_h)^{-1}],$$

la détermination du logarithme étant égale à $i(\theta_{h+1} - \theta_h)$ pour $z = 0$. Au moyen de (4) on résout alors aisément le problème de Dirichlet correspondant aux données : $\operatorname{Re}\{F_h(z)\} = R(x, y)$ sur C_h, $\operatorname{Re}\{F_h(z)\} = 0$ sur C_j $(j \neq h)$. Dans ce cas, on peut admettre de plus que $R(x, y)$ possède des singularités en des points z'_l appartenant à $C - \overline{C}_h$.

La partie principale de $M(z)$, correspondant aux pôles z'_l, étant désignée par $\Phi_0(z)$, on a nécessairement $\operatorname{Im}\{\Phi_0(z)\}_C = \text{Cte}$. En posant

$$\Phi(z) = 2^{-1}[\Phi_0(z) + \overline{\Phi}_0(a^2\bar{z}^{-1})],$$

on peut écrire

$$(7) \qquad M(z) = F_0(z) + \overline{F}_0(a^2\bar{z}^{-1}) + \Phi(z) + k',$$

k' étant une constante réelle. Soit alors $P_0(z)$ la partie principale de $\Phi(z)\, G_h(z)$ relativement aux points z'_l. On a nécessairement

$$P_0(z) + \overline{P}_0(a^2\bar{z}^{-1}) = k'',$$

k'' étant une constante réelle. Posons

$$P(z) = 2^{-1}[P_0(z) - \overline{P}_0(a^2\bar{z}^{-1})].$$

La solution du problème de Dirichlet sera alors donnée par

$$(8) \quad F_h(z) = [F_0(a^2\bar{z}^{-1}) + k']\, G_h(z) + [F_0(z) + \Phi(z)]\, G_h(z) - H_0(z) + \overline{H}_0(a^2\bar{z}^{-1}) - P(z).$$

Il est clair que $\Phi(z)$ ne diffère de $\Phi_0(z)$ que par une constante imaginaire pure, tandis que $P(z)$ diffère de $P_0(z)$ par une constante réelle.

d. La formule (8) permet de donner la solution du problème de Dirichlet avec les données : $\operatorname{Re}\{F(z)\} = R_h(x, y)$ sur C_h $(h = 1, 2, \ldots, n)$, où $R(x, y)$ est une fonction rationnelle sans singularités sur l'arc fermé C_h. On a $F(z) = \sum_{h=1}^{n} F_h(z)$, à une constante imaginaire près.

4. Ce qui précède permet de résoudre directement le problème biharmonique fondamental

$$(9)\qquad \Delta\Delta\psi = 0, \qquad \psi|_C = R(x, y)|_C, \qquad \left.\frac{\partial\psi}{\partial n}\right|_C = S(x, y),$$

R (x, y) et S (x, y) étant des fonctions rationnelles sans singularités sur C.

Définissons la fonction rationnelle N (z) à partir de S (x, y) par une formule analogue à (2) et soit $G_0(z)$ la partie principale de N (z) relativement à ceux de ses pôles qui sont situés dans D. En posant

$$(10)\qquad A(z) = -\frac{1}{a}\overline{G}_0(a^2\bar{z}^{-1}) - \frac{1}{z}\overline{F}'_0(a^2\bar{z}^{-1}) + k'',$$

où k'' est une constante réelle, on a

$$(11)\qquad \psi = \operatorname{Re}\{F(z) + (a^2 - z\bar{z})A(z)\},$$

F (z) étant donné par (5).

(*) Séance du 7 mai 1962.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Nouvelles remarques sur les singularités des fonctions harmoniques de trois variables.* Note (*) de M. **Stefan Bergman**, transmise par M. Waclaw Sierpinski.

Nous considérons ici l'espace linéaire des fonctions harmoniques (complexes) **H** et notations d'une Note précédente (*voir* p. 3304).

Soit **m** la sous-algèbre des fonctions $h(u, \zeta)$, [*voir* (2), p. 3304], et telle que $h(u, \zeta)$ sont de la forme (2), p. 3304 et sont des fonctions méromorphes de u, qui sont holomorphes à l'origine. Les résultats de M. Nevanlinna et d'autres auteurs peuvent être utilisés pour étudier les sous- et co-algèbres de **M.** Nous désignons par **M** l'algèbre des fonctions harmoniques $H(\underline{\mathbf{X}})$ et telles que les associés $h(u, \zeta)$ de $H(\underline{\mathbf{X}})$ sont éléments de **m.**

Théorème 6. — *Soit*

$$(1) \qquad S_\mu(\underline{\mathbf{X}}) = \sum_{n=|\mu|}^{\infty} a_{n,n+\mu}\,\Gamma_{n,n+\mu}(\underline{\mathbf{X}}) \qquad (\mu = 0, 1, -1, 2, -2, \ldots)$$

une fonction harmonique qui est un élément de la sous- ou co-algèbre de **H.** *Supposons que*

$$(2) \qquad \overline{\lim_{n\to\infty}}\, \frac{n \log n}{-\log|a_{n,n+\mu}|} = \rho < \infty.$$

Alors $G_\mu(\underline{\mathbf{X}})$ *la fonction réciproque* (¹) *de* $[S_\mu(\underline{\mathbf{X}}) - \sum_{n=|\mu|}^{N} \alpha_n \Gamma_{n,n+\mu}(\underline{\mathbf{X}})]$ *en sens de la composition* ⋆, *possède comme courbes singulières les cercles*

$$(3) \qquad x = \operatorname{Re}(A_\nu(\alpha)), \qquad y^2 + z^2 = (\operatorname{Im} A_\nu(\alpha))^2, \qquad \alpha = (\alpha_{|\mu|}, \alpha_{|\mu+1|}, \ldots, \alpha_N),$$

où $A_\nu(\alpha)$ *sont les zéros de l'équation*

$$(4) \qquad s_\mu(u) - \sum_{\nu=0}^{N} \alpha_\nu u^\nu = 0.$$

Les cercles sont situés sur les sphères $x^2 + y^2 + z^2 = |A_\nu(\alpha)|^2$ *et*

$$(5) \qquad \sum_{\nu=1}^{\infty} |A_\nu(\alpha)|^{-\lambda} < \infty \qquad \text{pour } \lambda > \rho.$$

D'une manière analogue, les opérateurs intégraux permettent d'introduire une composition pour les différentes classes des équations linéaires aux dérivées partielles.

Soit

$$(6) \qquad \mathbf{L}(v) \equiv \tilde{v}_{xx} + \tilde{v}_{yy} + a\tilde{v}_x + b\tilde{v}_y + c\tilde{v} \equiv v_{zz^*} + Av_z + \bar{A}v_{z^*} + Cv = 0, \qquad A = A(z, z^*),$$
$$C = C(z, z^*),\ v(z, z^*) = \tilde{v}(x, y), \qquad z = x + iy, \qquad z^* = x - iy;$$

où A et C sont des fonctions entières de deux variables complexes z et z^*.

Par la relation

$$(7)\quad v(z, z^*) = \mathbf{p}_2(g(z)) = \exp\left[-\int_0^{z^*} A(z, z^*)\,dz^*\right]\left[g(z) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Q^{(n)}(z, z^*)}{2^{2n} B(n, n+1)} \int_0^{z^*} (z-\zeta) g(\zeta)\,d\zeta\right],$$

$$[g(0) \text{ réel}],$$

nous introduisons une classe de solutions complexes de l'équation (6). $Q^{(n)}(z, z^*)$ sont des fonctions qui dépendent seulement de l'équation (8), $B(n, n+1)$ sont des fonctions β [*cf.* (2), p. 13, 14, 15]. $g(z)$ est appelée fonction associée de v par rapport à l'opérateur $\mathbf{p}_2$. Si $V(z, z^*)$ est une fonction réelle (pour les valeurs réelles de x et y), alors

$$(8)\quad V(z, z^*) = \frac{1}{2}\left[\mathbf{p}_2(g(z)) + \overline{\mathbf{p}_2(g(z))}\right].$$

[*cf.* (2), p. 2]. Comme $Q^{(n)}(0, z^*) = 0$, $n = 1, 2, \ldots,$

$$(9)\quad V(z, 0) = \frac{1}{2}\left[g(z) + g(0)\exp\left(-\int_0^{z} \bar{A}(0, \zeta)\,d\zeta\right)\right].$$

Nous définissons la composition des deux solutions $v_\nu(z, z^*) = \mathbf{p}_2(g_\nu(z))$, $\nu = 1, 2$, par la loi

$$(10)\quad v_1 \star v_2 = p_2(g_1(z) g_2(z)).$$

En utilisant la théorie des opérateurs intégraux, on peut montrer que l'espace linéaire $\mathbf{S}$ des solutions v est isomorphe à l'espace de fonctions analytiques d'une variable complexe et que beaucoup des résultats de la théorie des fonctions analytiques sont valables pour solutions $v \in \mathbf{S}$ [*cf.* (2), § 5 et 6, p. 19-27], aussi J. Mitchell (6). En utilisant les opérateurs intégraux [*cf.* (2), p. 64 et suiv.] on peut introduire des classes de solutions de quelques classes d'équations à trois variables. M. Gilbert (4) a introduit, M. Kreyszig (5) a amélioré l'opérateur intégral qui engendre les solutions de l'équation harmonique (à quatre variables) analogue de $\mathbf{B}_3$. En utilisant les résultats de M. Gilbert et M. Kreyszig on peut définir une composition de fonctions harmoniques à quatre variables et l'on obtient l'algèbre $\mathbf{H}_4$ qui possède beaucoup de propriétés analogues à $\mathbf{H}$.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) S. BERGMAN, *Math. Z.*, 24, 1926, p. 641-669.

(2) S. BERGMAN, *Ergebnisse der Mathematik*, N. F. 23, 1961.

(3) S. BERGMAN, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 8, 1961, p. 207-222.

(4) R. GILBERT, *Pacific J. Math.*, 10, 1961, p. 1243-1255.

(5) E. KREYSZIG, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 4, 1960, p. 352-370.

(6) J. MITCHELL, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 3, 1959, p. 439-459.

(7) C'est-à-dire $G_\mu(\mathbf{X}) \star \left[S_\mu(\mathbf{X}) - \sum_{n=|\mu|}^{N} \alpha_n \Gamma_{n, n+\mu}(\mathbf{X})\right] = 1.$

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur la réciproque d'un théorème de G. W. Mackey.* Addendum à une Note (*) de M. **Alain Guichardet** (1), présentée par M. Gaston Julia.

L'application π^0 n'est une représentation et les résultats de la Note ne sont valables que si l'on suppose en outre, ou bien que G_1 est abélien, ou bien que le stabilisateur dans G_0 de tout élément de $\hat{G}_1$ dont la trajectoire n'est pas ouverte relativement à son adhérence est réduit à $\{e_0\}$.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2280.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur les axiomes et lois de force pour le corps élastoplastique tridimensionnel.* Note (*) de M. **Bernard Nayroles**, présentée par M. Robert Mazet.

Les lois ordinairement utilisées en Élastoplasticité expriment les vitesses de déformation en fonction des contraintes et de leurs dérivées.

Nous nous proposons ici :

1° de définir, pour le corps élastoplastique usuel, des lois de forces intérieures conformes aux principes de la Mécanique classique, c'est-à-dire exprimant les contraintes en fonction des positions, des vitesses et de l'histoire antérieure ([1]);

2° un point de départ rationnel étant ainsi formulé, de généraliser au cas triaxial le modèle proposé par M. R. Mazet pour le cas des contraintes monoaxiales dans une publication récente ([2]).

Précisons les notations utilisées : l'espace des déviateurs euclidiens symétriques réels du second ordre est muni d'un produit scalaire et d'une norme par les formules suivantes :

$$\vec{\vec{u}}.\vec{\vec{v}}=\sum_{ij} u_{ij}v_{ji}; \qquad \|\vec{\vec{u}}\|=\sqrt{\vec{\vec{u}}.\vec{\vec{u}}}.$$

s_{ij} étant le déviateur des contraintes, sa norme S sera nommée « contrainte équivalente », et la norme Γ du déviateur des déformations « distorsion équivalente ». $\theta_{ij} = s_{ij}/S$ est le déviateur unitaire de similitude.

Considérons un corps solide déformable *de masse nulle*, dont l'état de contraintes est homogène à tout instant. C'est un corps « élastoplastique simple » (en abrégé : C. E. P. S.) s'il satisfait les deux axiomes suivants :

I. *Axiome de l'état naturel :* Tout état dans lequel les contraintes sont nulles possède les trois propriétés suivantes :

a. isotropie;

b. vitesses de déformation nulles;

c. absence de mémoire.

II. *Axiome des petites déformations au voisinage d'un état naturel* (cet état est supposé obtenu à un instant t_0 et pris pour référence des déformations ultérieures) : Pour $t > t_0$, on a les relations suivantes :

(1) $$\text{Si } S < S_0 : \quad \dot{\gamma}_{ij}=\frac{1+\nu}{E}\dot{s}_{ij}=\frac{1+\nu}{E}\frac{d}{dt}(S\theta_{ij});$$

(2) $$\text{si } S \geq S_0 : \quad \dot{\gamma}_{ij}=\frac{1+\nu}{E}S_0\dot{\theta}_{ij}+V\theta_{ij};$$

avec

(3) $$V=\mathcal{V}\left[\frac{1+\nu}{E}(S-S_0)\right]$$

et, dans tous les cas :

$$\varepsilon_m = \frac{1-2\nu}{E}\sigma_m.$$

E, ν, S_0 sont des constantes caractéristiques du corps, $\mathcal{V}$ une fonction de la variable réelle x, nulle pour $x \leqq 0$, positive croissante pour $x > 0$, et qui constitue la quatrième caractéristique du corps. V est la vitesse de fluage.

Des axiomes précédents on peut déduire les conséquences suivantes :

Dans un intervalle de temps (t_1, t_2) au cours duquel S reste inférieure ou égale à S_0, on peut intégrer la relation (1) :

$$(1') \qquad s_{ij}(t) = \frac{E}{1+\nu}[\gamma_{ij}(t) - g_{ij}(t)],$$

avec

$$g_{ij}(t) = \gamma_{ij}(t_1) - s_{ij}(t_1)\frac{1+\nu}{E}.$$

Les transformations effectuées sont élastiques; si, à l'instant t, on annule brusquement les contraintes, l'état naturel obtenu est défini par le tenseur des g_{ij}, déviateur pur : nous l'appellerons « état naturel instantané » à l'instant t. Il est constant dans l'intervalle (t_1, t_2).

D'une façon générale, nous définirons comme suit l'état naturel instantané à un instant quelconque (contraintes quelconques) :

L'état naturel instantané $(\mathcal{E}_t^*)$ d'un C. E. P. S. correspondant à l'état réel $(\mathcal{E}_t)$ est la limite, pour Δt tendant vers zéro, de l'état naturel dans lequel se trouve le corps à l'instant $t + \Delta t$ lorsque :

σ_m et S décroissent constamment dans l'intervalle $(t, t + \Delta t)$;

σ_m, S, θ_{ij} sont des fonctions continues du temps dans cet intervalle fermé.

Pour $S < S_0$ cette définition correspond à ce qui a été dit plus haut; pour S quelconque on trouve aisément la formule générale :

$$(4) \qquad g_{ij}(t) = \gamma_{ij}(t) - \inf(S, S_0)\frac{1+\nu}{E}\theta_{ij}(t).$$

Posant

$$\gamma_{ij} = g_{ij} + \gamma'_{ij},$$

le tenseur des déformations se décompose en

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_m\delta_{ij} + \gamma'_{ij}) + g_{ij}.$$

La quantité entre parenthèses est la partie élastique de la déformation. Dérivant (4) par rapport au temps, on trouve

$$(5) \qquad \dot{g}_{ij} = V\theta_{ij}.$$

Notons que

$$\dot{\gamma}_{ij} = \dot{\gamma}'_{ij} + \dot{g}_{ij}, \qquad \text{d'où} \qquad \vec{\dot{\gamma}}'.\vec{\dot{g}} = 0.$$

Ces deux derniers déviateurs sont deux composantes orthogonales du déviateur $\dot{\vec{\gamma}}$ des vitesses de distorsion lorsque S est supérieure à S_0.

On peut maintenant procéder à l'inversion de la relation (2). Posons

$$a = \frac{1+\nu}{E} S_0 \quad \text{(distorsion élastique limite)},$$

$$\Gamma' = \| \vec{\gamma}' \|; \qquad \vec{\gamma}'_{ij} = \Gamma' \vec{\theta}_{ij};$$

$$V' = \dot{\vec{\gamma}}.\vec{\theta};$$

on peut écrire

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma_m = \dfrac{E}{1-2\nu} \varepsilon_m, \\ s_{ij} = \dfrac{E}{1+\nu} \theta_{ij} [\Gamma' + Y(\Gamma' - a) \mathcal{S}(V')], \end{array} \right.$$

$Y(x)$ est la fonction échelon, égale à o pour x négatif, à 1 pour x positif ou nul; $\mathcal{S}(x)$ est une fonction nulle pour $x < 0$, égale à la fonction inverse de $\mathcal{V}(x)$ pour $x \geq 0$.

Ainsi, $\vec{\varepsilon}$, $\dot{\vec{\varepsilon}}$, $\vec{g}$ étant connus à l'instant t, les relations précédentes déterminent les contraintes. De plus, si l'on suppose connu le trajet de déformation entre les instants t_0 et t_1, la distorsion élastique $\vec{\gamma}'$ est déterminée à tout instant de cet intervalle par sa valeur initiale et par l'équation différentielle

$$\dot{\vec{\gamma}}' + \vec{\gamma}' \left[Y(\Gamma' - a) Y(\dot{\vec{\gamma}}.\vec{\gamma}') \frac{\dot{\vec{\gamma}}.\vec{\gamma}'}{\Gamma'^2} \right] = \dot{\vec{\gamma}}.$$

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) R. MAZET, *Sur un modèle apte à traduire le fluage sous charge constante des structures* (*Symposium de l'I. U. T. A. M.*, Stanford, juillet 1960, édité par Springer-Verlag, Berlin).

(2) R. MAZET, *Sur la notion de fluage établi* (*10e Congrès international de Mécanique appliquée*, Stresa, septembre 1960); *Bulletin de la Société française des Mécaniciens*, nº 33, 1961.

MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS. — *Déformations finies d'un solide élastique. Quelques formes possibles du potentiel permettant un raccord avec : 1° les résultats expérimentaux relatifs aux hautes pressions; 2° l'élasticité linéaire.* Note (*) de M. **René Hayart**, présentée par M. Henri Villat.

L'existence du potentiel est incompatible avec les relations efforts-déformations de la théorie linéaire de l'élasticité des solides isotropes. Ces relations donnent le tenseur des tensions comme fonction linéaire de la partie linéaire du tenseur des déformations. Il y a lieu d'abord de conserver ce dernier en entier en précisant par exemple que le but est de déterminer la forme initiale d'où provient la forme finale. La contradiction est d'ordre expérimental car elle implique $\lambda + \mu = 0$. On rétablit la compatibilité grâce au facteur $(\rho/\rho_0)^{1+\lambda/\mu}$ relatif au rapport des masses spécifiques avant et après déformation. L'influence numérique de ce facteur étant faible, il y a lieu de compléter par des termes du second ordre pour un raccord éventuel avec les résultats relatifs aux hautes pressions.

Utilisant les directions principales, les tensions principales sont données, en fonction des variations relatives à l'état final des ds^2 principaux, par les trois relations

$$(1)\qquad N_i = \left(\frac{1}{2}\lambda + \mu\right)e_i + \frac{\lambda}{2}e_{i+1} + \frac{\lambda}{2}e_{i+2}, \qquad [i \equiv k \,(\mathrm{mod}\ 3)].$$

Or, d'après la formule de Murnaghan (1)

$$(2)\qquad N_i = 2\rho(1-e_i)\frac{\partial\varphi}{\partial e_i} = \frac{\rho}{\rho_0}(1-e_i)\frac{\partial f}{\partial l_i}, \qquad f = 2\rho_0\varphi, \qquad \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 = \prod_1^3 (1-e_i),$$

où φ désigne le potentiel élastique rapporté à l'unité de masse.

Les conditions d'intégrabilité se traduisent par

$$\frac{\partial^2 f}{\partial e_i \partial e_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial e_j \partial e_i},$$

d'où $\lambda + \mu = 0$, incompatible avec l'existence du coefficient de Poisson. L'introduction du facteur $(\rho/\rho_0)^q$, $q = \mathrm{Cte}$ devant le second membre de (1) permet la compatibilité avec l'existence de φ en posant

$$q = 1 + \frac{\lambda}{\mu}.$$

Finalement si l'on veut que φ soit nul dans l'état naturel il est défini par

$$\frac{\rho_0\lambda}{\mu^2}\varphi = 1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\frac{\lambda}{\mu}}\left(1 + \frac{\lambda}{2\mu}I_1\right), \qquad I_1 = \sum_1^3 e_i.$$

On peut compléter en posant

$$\frac{\rho_0\lambda}{\mu^2}\varphi = 1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\frac{\lambda}{\mu}}\left(1 + \frac{\lambda}{2\mu}I_1 + AI_1^2 + BI_2\right),$$

d'où

$$N_1 = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1+\frac{\lambda}{\mu}} \left[\frac{\lambda'}{2} I_1 + \mu' e_1 + \mu A I_1^2 + \mu B I_2 + 4\,\frac{\mu^2 A}{\lambda} I_1 e_1 + \frac{4\mu^2 B}{\lambda} e_1^2\right],$$

$$\lambda' = \lambda - 8A\frac{\mu^2}{\lambda}, \qquad \mu' = \mu - 4B\frac{\mu^2}{\lambda}.$$

En tensorialisant on obtient

$$t_k^i = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{1+\frac{\lambda}{\mu}} \left[\frac{\lambda'}{2} I_1\,\delta_k^i + \mu' e_k^i + \mu\,(A I_1^2 + \mu B I_2)\,\delta_k^i + 4\,\frac{\mu^2 A}{\lambda} I_1 e_k^i + \frac{4\mu^2 B}{\lambda} e_k^l e_l^i\right].$$

Si les nombres purs A et B sont importants, λ' et μ' peuvent être très différents de λ et μ respectivement. Ceci conduit à envisager éventuellement le cas relativement simple $1 + \lambda/\mu = 0$, incompatible avec l'annulation de A et B.

(*) Séance du 30 avril 1962.
(1) F. D. MURNAGHAN, *Finite deformation of an elastic solid*, Wiley, 1951.

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Sur la célérité de propagation d'un choc engendré par impulsion magnétodynamique.* Note (*) de M. **Charles R. Faulders**, présentée par M. Maurice Roy.

Le tube à chocs engendrés par impulsion magnétodynamique est constitué par un tube cylindrique en verre fermé à l'une de ses extrémités et en communication directe par l'autre extrémité avec une chambre tronconique de décharge obturée par une électrode axiale. L'ensemble du dispositif est montré dans la figure 1. La décharge d'un condensateur de capacité C porte à très haute température et ionise le gaz de la chambre; cette masse gazeuse est propulsé à grande vitesse vers le tube sous l'action du champ magnétique créé par le courant de décharge. Un choc intense est ainsi produit qui ionise le gaz remplissant le tube.

On peut calculer approximativement la vitesse V_s du choc en fonction de la distance parcourue et de l'énergie totale emmagasinée dans le condensateur, dans l'hypothèse où la conductivité du plasma à l'aval du choc est infinie; on suppose donc que le champ magnétique agit comme un piston se déplaçant longitudinalement dans le tube sans pénétrer le gaz.

En utilisant le calcul d'Hugoniot valable pour un choc normal fort dans un gaz à γ constant, on trouve pour l'énergie contenue dans le plasma à l'aval du choc :

$$E(t) = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^2 V_s^2 \rho_0 X_s S, \tag{1}$$

où X_s désigne l'abscisse du choc à l'instant t comptée à partir de l'extrémité amont du tube de décharge, S l'aire de la section droite du tube cylindrique et ρ_0 la masse volumique du gaz remplissant initialement le tube. Si p_m désigne la pression magnétique supposée uniforme, qui

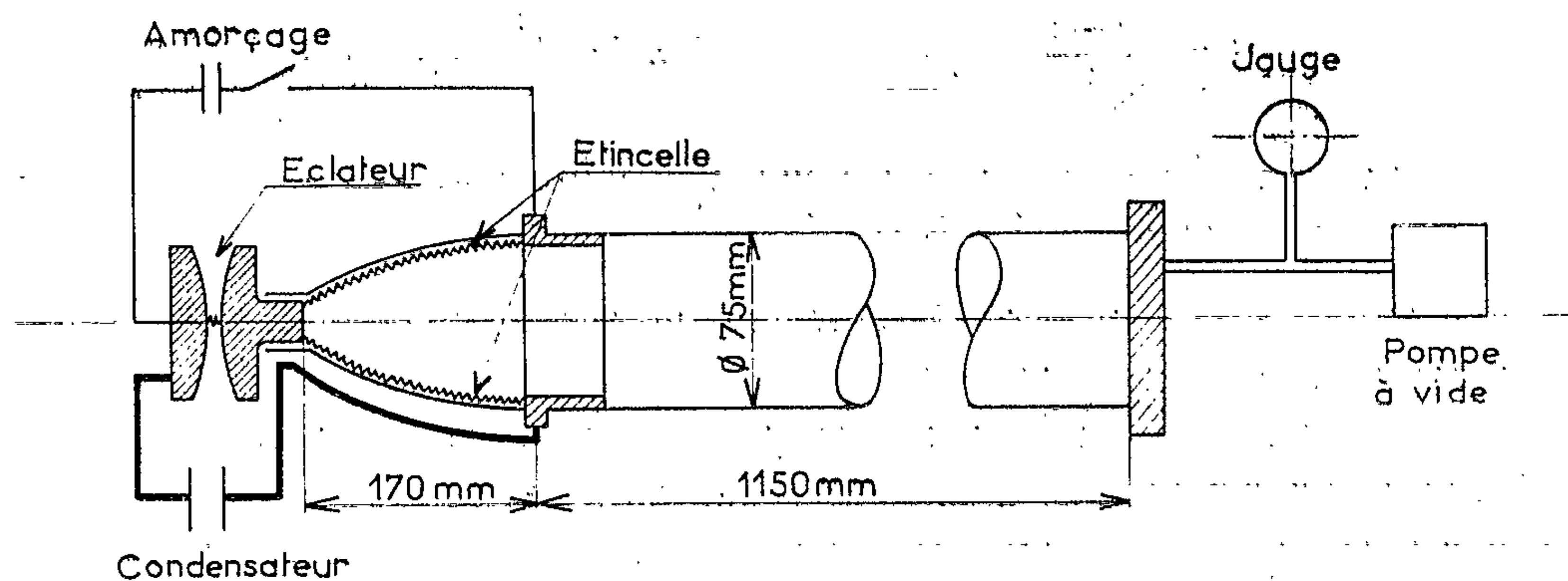


Fig. 1. — Schéma du tube à chocs magnétodynamique de l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille.

agit sur la surface de contact entre le gaz et le champ magnétique, on peut écrire également

$$(2)\qquad E(t) = \int_0^t p_m S u_i \, dt,$$

où u_i désigne la vitesse de déplacement de la surface de contact. Or,

$$(3)\qquad p_m \cong \frac{\mu_0 I^2}{8\pi^2 r_0^2},$$

I étant le courant électrique, μ_0 la perméabilité dans le vide, et r_0 le rayon intérieur du tube. En négligeant la composante oscillatoire de I, d'ailleurs amortie, on peut écrire

$$(4)\qquad I^2 \cong \frac{E_{co} - E(t)}{L_0},$$

où E_{co} désigne l'énergie emmagasinée dans le condensateur à l'instant $t = 0$ et L_0 l'inductance initiale de l'ensemble du circuit.

On voit d'autre part que u_i, qui peut être identifiée à la vitesse du plasma à l'aval du choc, reste comprise entre deux limites :

$$u_i(0) = \sqrt{\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)\frac{p_{m0}}{\rho_0}} \quad \text{(limite supérieure)}$$

et

$$u_i(t) = \sqrt{\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)\frac{p_m(t)}{\rho_0}} \quad \text{(limite inférieure)}.$$

Finalement les équations (1)-(4) permettent d'établir la relation

$$\frac{M_s}{\sqrt{\frac{A}{B}}} = f\left(\frac{1}{B}\frac{X_s}{r_0}\right),$$

où $M_s = V_s/a_0$, et où a_0 désigne la célérité du son dans le gaz en amont du choc. Les paramètres A et B, sans dimensions dans le système M. K. S. A., sont

$$A = \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^3\left(\frac{E_{co}}{\gamma p_0 \pi r_0^3}\right), \qquad B = 8\pi\left(3^{\frac{2}{3}}\right)\frac{\gamma+1}{2}\,\frac{L_0}{\mu_0 r_0}.$$

La fonction $f[(1/B)(X_s/r_0)]$ dépend des valeurs extrêmes de $u_i(t)$. Pour $t \to 0$, on obtient $M_s = 3^{1/3}(A/B)^{1/2}$.

Le calcul a été confronté avec les résultats expérimentaux tirés de diagrammes X, t du choc relevés à l'Institut de mécanique des fluides de Marseille dans les conditions que précise la figure 2, ainsi qu'avec les résultats expérimentaux mentionnés par d'autres auteurs [(1), (2), (3)]. Ces expériences ont été effectuées avec de l'air prélevé dans l'atmosphère, et les valeurs de l'inductance sont calculées en fonction de la fréquence mesurée du courant de décharge, $f = 1/2\pi\sqrt{L_0 C}$.

L'accord est satisfaisant si l'on admet qu'en raison de la résistance électrique du gaz, le transfert d'énergie du condensateur au gaz à l'aval du choc est arrêté lorsque la nappe de courant qui constitue le piston

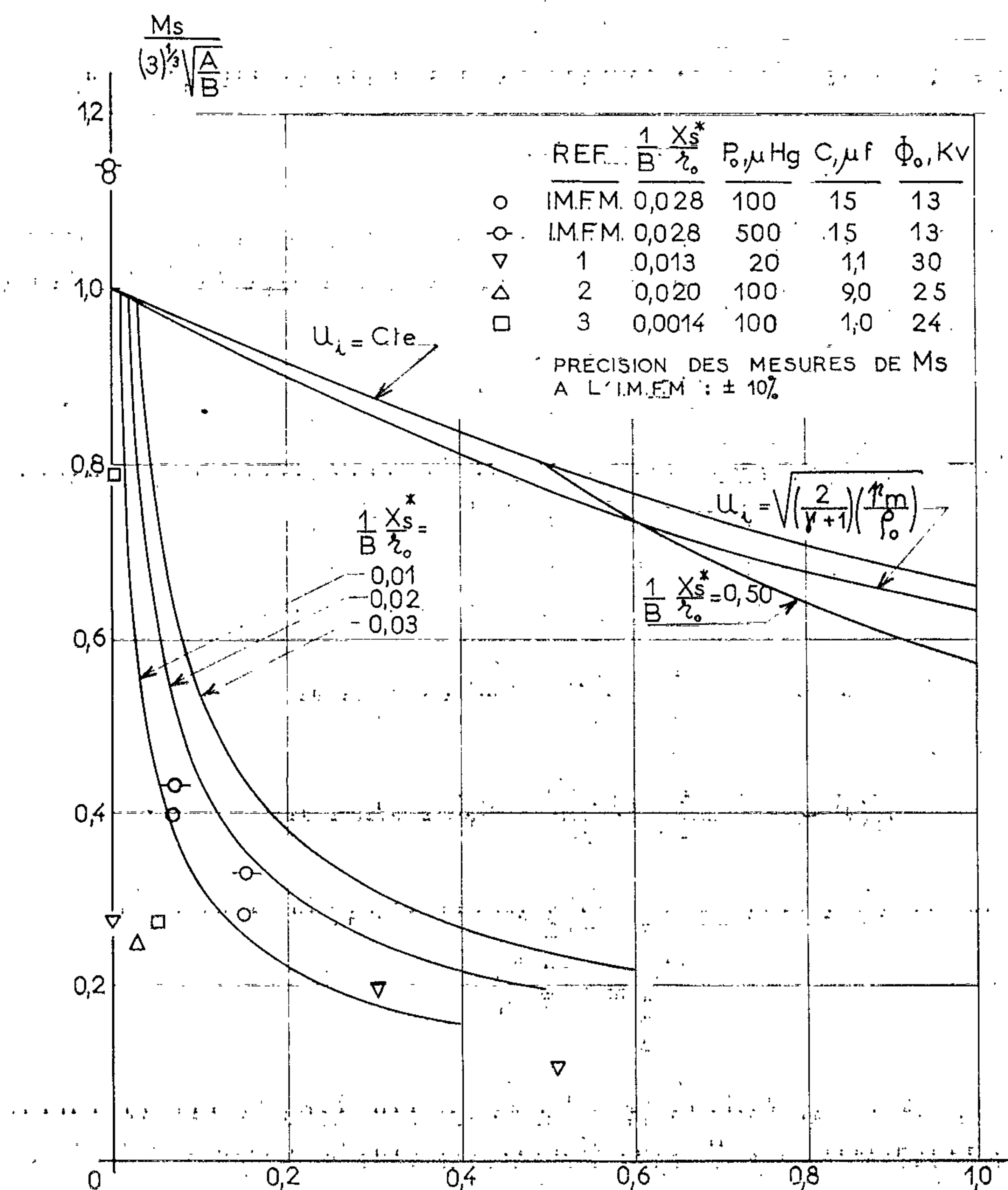


Fig. 2. — Variation de la vitesse du choc avec la distance. Comparaison de la théorie avec les résultats expérimentaux.

est parvenue dans le tube à une distance X_s^* de l'électrode aval égale à la distance entre les deux électrodes. La variation théorique de V_s avec X_s est prolongée au-delà de X_s^* en utilisant l'équation (1) avec $E(t) =$ Cte.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) S. W. Kash, J. Gauger, W. Starr et V. Vali, *Velocity Measurements in Magnetically Driven Shock Tubes; the Plasma in a Magnetic Field*, Stanford University Press, Stanford, California, 1958.

(2) R. W. Ziemer, *Electromagnetic Shock Tubes*, American Rocket Society Paper 906-59, août 1959.

(3) M. Cloupeau et A. Szaniawsky, *Étude optique d'un Tube à chocs à soufflage magnétique* (*Journal des Recherches du C. N. R. S.*, juin 1960).

(*Institut de Mécanique des Fluides de l'Université d'Aix-Marseille.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'analogue du théorème de Taylor-Proudman en Magnétohydrodynamique.* Note de M. **John Carstoiu**, présentée par M. Henri Villat.

1. M. Chandrasekhar [1] a remarqué l'analogie qui existe entre le théorème de Taylor-Proudman pour un fluide en mouvement de rotation uniforme et le mouvement permanent et lent d'un fluide conducteur en présence d'un champ magnétique uniforme; il a remarqué aussi que le théorème de Taylor-Proudman n'est qu'une conséquence de l'équation régissant le tourbillon dans un système de référence animé d'une rotation uniforme. Pourtant M. Chandrasekhar ne s'est pas aperçu de la généralité possible du problème dans le cas de la Magnétohydrodynamique. Cela va être précisé brièvement dans cette Note.

2. On connaît l'analogie qui existe entre les équations (par rapport à un système d'axes fixes) régissant le tourbillon ω_i dans la mécanique ordinaire des fluides et celles satisfaites par le champ magnétique H_i dans la magnétohydrodynamique, à savoir

$$(1)\qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{\omega_i}{\rho}\right)=\frac{\omega_j}{\rho}\frac{\partial v_i}{\partial x_j},$$

$$(2)\qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{H_i}{\rho}\right)=\frac{H_j}{\rho}\frac{\partial v_i}{\partial x_j};$$

où v_i est la vitesse et ρ la densité du fluide. Il s'ensuit immédiatement que, comme le tourbillon, le champ magnétique se conserve dans le mouvement. D'autre part, dans les cas où l'équation (1) s'applique à la magnéto-hydrodynamique, il vient

$$(3)\qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{\omega_i+kH_i}{\rho}\right)=\frac{\omega_j+kH_j}{\rho}\frac{\partial v_i}{\partial x_j},$$

k étant une constante (positive ou négative) ayant des dimensions appropriées. D'où ce théorème généralisé de Lagrange : *si les valeurs initiales* $\omega_j^0+kH_j^0$ *sont nulles,* ω_i+kH_i *resteront constamment nulles.* Il n'y a pas, pourtant, un équivalent approprié du théorème de Lagrange pour l'équation (2), l'existence d'un champ magnétique étant essentielle dans la magnétohydrodynamique. Toutefois, on peut étendre dans le cas en question le théorème de Lagrange en superposant au champ magnétique H_i, disons uniforme, un champ perturbateur h_i. On aura

$$(4)\qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{H_i+h_i}{\rho}\right)=\frac{H_j+h_j}{\rho}\frac{\partial v_i}{\partial x_j}.$$

D'où ce *théorème d'annihilation du champ magnétique* suivant : *si les quantités* H_i+h_i *sont nulles à un instant donné, elles seront constamment nulles.* Si donc dans un certain domaine et à un instant quelconque $t=t^0$,

le champ perturbateur devient assez important (circonstance qui peut se produire dans l'espace interplanétaire) pour qu'on ait $h_i^0 = -H_i^0$, alors on aura à tout instant $h_i = -H_i$ dans le domaine en question (qu'on doit suivre dans le mouvement du fluide). En supposant $H_i = \text{Cte}$, l'équation (4) (rapportée à des axes fixes) donne l'équivalent de l'équation régissant le tourbillon rapportée à un système de référence animé d'une rotation uniforme, dans la mécanique ordinaire des fluides.

3. Comme on le voit, les quantités $H_i + h_i$ jouent le rôle de H_i dans l'équation (2). On peut donc conclure que

$$\int_S (\mathbf{H} + \mathbf{h}) . d\mathbf{S} = \text{Cte}, \tag{5}$$

quand on suit la surface S (limitée par une courbe fermée C) dans le mouvement du fluide; par conséquence, si le champ **H** est uniforme, il vient

$$\mathbf{H}\Sigma + \int_S \mathbf{h}\, d\mathbf{S} = \text{Cte}, \tag{6}$$

où Σ désigne la projection de l'aire de S sur un plan perpendiculaire à **H**. Cela est l'analogue du théorème de M. Taylor ([2]) pour un fluide en rotation uniforme.

4. En nous limitant à des perturbations de faibles amplitudes et en supposant qu'à partir du repos un régime permanent s'établisse, l'équation (4) se réduit à

$$H_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0. \tag{7}$$

D'où le théorème suivant dû à M. Chandrasekhar : *tout mouvement permanent et lent d'un fluide parfaitement conducteur en présence d'un champ magnétique uniforme est un mouvement plan.* Cela est exactement l'analogue du théorème de Taylor-Proudman.

Ce mouvement est d'ailleurs régi par l'équation [*voir* ([1]), p. 159, équ. (82)]

$$\mu H_j \frac{\partial h_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\delta p}{\rho} + \mu \frac{\mathbf{H}.\mathbf{h}}{4\pi\rho} + \delta V\right), \tag{8}$$

où, outre des notations déjà utilisées, μ est la perméabilité magnétique et δp et δV désignent les perturbations dans la pression et le champ potentiel V, et le fluide est supposé incompressible.

Nous observons qu'en prenant le **rot** des deux membres de l'équation (8), il vient

$$H_j \frac{\partial j_i}{\partial x_j} = 0, \tag{9}$$

j_i en désignant la densité de courant : $\mathbf{j} = (1/4\,\pi)$ rot **h**. Il en résulte que la densité de courant ne peut pas varier dans la direction de **H**. Donc, le

théorème de M. Chandrasekhar peut être complété comme il suit : *la densité de courant* j *dans le mouvement considéré est nécessairement contenue dans le plan du mouvement.*

5. Nous finissons cette Note en remarquant que le théorème d'annihilation du champ magnétique énoncé au paragraphe 2 devrait faire l'objet d'expériences soignées exécutées à hautes altitudes, dans l'exosphère. On sait que certains signaux, tels que les *siffleurs*, se propagent suivant les lignes de force du champ magnétique terrestre. L'annihilation locale de ce champ par des perturbations artificielles appropriées devrait donc interrompre la propagation de ces signaux dans des régions étendues, pourvu que la perturbation initiale soit exécutée a une échelle suffisamment large pour qu'on puisse réduire au minimum possible l'effet de la résistivité électrique.

(1) S. CHANDRASEKHAR, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*, Oxford at the Clarendon Press, 1961 : *voir* p. 83 et 159.

(2) G. I. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, 100, 1921, p. 114-121.

(*Science for Industry Inc., Brookline, Mass., U. S. A.*)

HYDRAULIQUE. — *Méthode numérique simplifiée de calcul d'intumescence n'utilisant qu'un plan de coordonnées.* Note (*) de MM. **Claude Thirriot** et **Denis Trivellato**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous avons précédemment exposé une méthode de calcul numérique des intumescences fondée sur l'emploi de la théorie des caractéristiques dans deux plans de coordonnées (x, t) et (q, Σ).

x, abscisse fixant la position d'un profil;

t, date;

q, débit dans le profil considéré;

Σ, section mouillée dans le profil à la date t.

Dans l'étude sommaire de certains problèmes, il peut être intéressant que les points de fonctionnement A (x, t, q, Σ) soient calculés en des profils fixes de l'ouvrage sans faire intervenir d'interpolation.

En fixant la position le long du canal des profils où s'effectue le calcul, nous avons choisi comme valeur approchée du temps t au point $A_{k,t}$ la valeur

$$t = \frac{t_{A_{k-1}} + t_{A_{k+1}}}{2} + \frac{\Delta x}{2}\left(\frac{1}{v+c} - \frac{1}{v-c}\right).$$

Dans ces conditions, nous avons étudié l'écart ε sur la position x par rapport à la position rigoureuse déterminée par une méthode utilisant deux plans de coordonnées.

1. *Hypothèse des grandeurs v et c constantes.* — *a.* Les points $A_{k-1,\bar{t}-1}$ et $A_{k+1,\bar{t}-1}$ admettent la même valeur du temps $\bar{t}-1$ (*fig.* 1 *a*).

Le point de rencontre exact $A_{k,\bar{t}}$ est décalé par rapport au milieu de A_{k-1}, A_{k+1} d'un intervalle $\varepsilon = (v/c)\,\Delta x$.

L'écart relatif $\varepsilon/\Delta x = v/c$ peut constituer un critère sommaire pour juger de la validité de la méthode simplifiée.

b. Les temps de départ des points $A_{k-1,\bar{t}-1}$ et $A_{k+1,\bar{t}-1}$ sont différents (*fig.* 1 *b*).

Posons

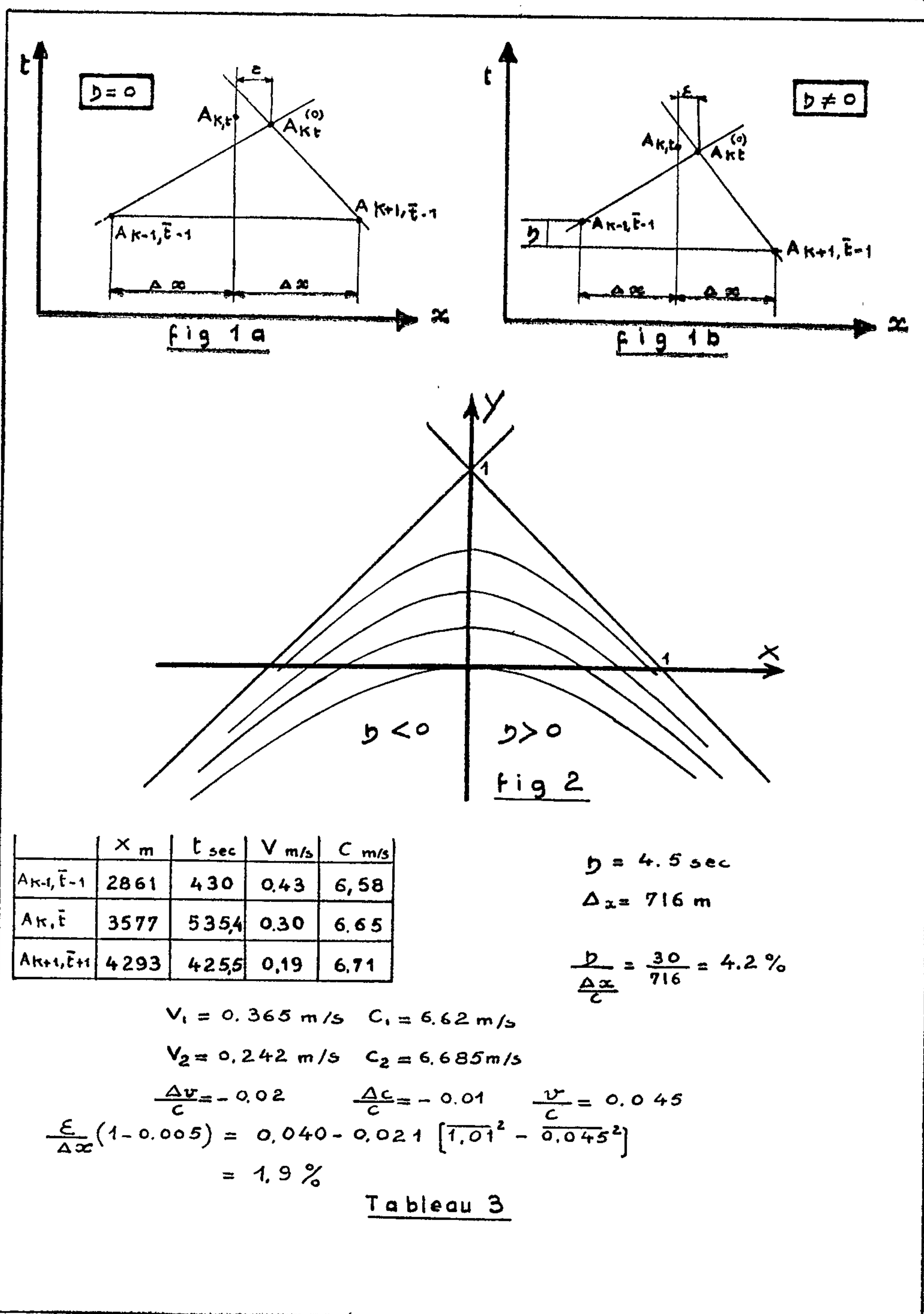
$$t_{A_{k-1,\bar{t}-1}} = t_1 + \frac{\eta}{2} \quad \text{et} \quad t_{A_{k-1,\bar{t}-1}} = t_1 - \frac{\eta}{2}.$$

L'écart devient

$$\varepsilon = \frac{v}{c}\Delta x - \frac{\eta}{2}\left(\frac{c^2 - v^2}{c}\right).$$

Par exemple, si le tirant d'eau croît de l'amont vers l'aval, η est positif et provoque une certaine compensation de l'erreur.

2. *Influence des variations de v et c.* — Soient v_1 et c_1 les grandeurs moyennes caractéristiques à l'amont du profil et v_2 et c_2 les grandeurs moyennes à l'aval.



	x m	t sec	V m/s	C m/s
$A_{k-1,\bar{t}-1}$	2861	430	0,43	6,58
$A_{k,\bar{t}}$	3577	535,4	0.30	6.65
$A_{k+1,\bar{t}+1}$	4293	425,5	0,19	6.71

$\mathfrak{d} = 4.5$ sec

$\Delta_x = 716$ m

$\dfrac{\mathfrak{d}}{\frac{\Delta x}{c}} = \dfrac{30}{716} = 4.2\,\%$

$V_1 = 0.365$ m/s $\quad C_1 = 6.62$ m/s

$V_2 = 0,242$ m/s $\quad C_2 = 6.685$ m/s

$\dfrac{\Delta v}{c} = -0,02 \qquad \dfrac{\Delta c}{c} = -0.01 \qquad \dfrac{v}{c} = 0.045$

$$\frac{\varepsilon}{\Delta x}(1-0.005) = 0,040 - 0,021\left[\overline{1,01}^2 - \overline{0,045}^2\right]$$

$$= 1,9\,\%$$

Tableau 3

Posons

$$c_1 = c + \frac{\Delta c}{2}, \qquad c_2 = c - \frac{\Delta c}{2};$$

$$v_1 = v - \frac{\Delta v}{2}, \qquad v_2 = v + \frac{\Delta v}{2}$$

a. Lorsque les instants de départ sont égaux, il vient

$$\varepsilon = \Delta x \frac{\Delta c + 2v}{2c + \Delta v}.$$

Un cas particulièrement favorable correspond à

$$\Delta c + 2v = 0, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad c_1 + 2v_1 = c_2 - 2v_2.$$

Cette éventualité pourra se rencontrer dans le cas d'une onde positive d'aval ou celui d'une onde négative d'amont.

b. Lorsque $t_{A_{k-1}}$ et $t_{A_{k+1}}$ sont différents, l'écart devient

$$\varepsilon = \Delta x \frac{\Delta c + 2v}{2c + \Delta v} - \eta \frac{\left(c + \frac{\Delta c}{2} + v - \frac{\Delta v}{2}\right)\left(c - \frac{\Delta c}{2} - v - \frac{\Delta v}{2}\right)}{2c + \Delta v}$$

Posons

$$\frac{v}{c} + \frac{\Delta c}{2c} = X, \qquad \frac{\Delta v}{2c} = Y.$$

L'expression (1) devient

$$\frac{\varepsilon}{\Delta x} = (1 + Y) = X - \frac{\eta c}{2\Delta x}[(1 - Y)^2 - X^2].$$

On peut alors envisager une discussion graphique. Il y aura compensation de l'erreur au point d'intersection de la droite $X = \alpha$ et de l'hyperbole

$$(1 - Y)^2 - X^2 = \frac{\alpha}{\eta} \frac{2\Delta x}{c} = \pm a^2 \quad (\textit{fig. } 2).$$

A titre d'illustration, l'exemple présenté sur le tableau III concerne un point de fonctionnement transitoire dans le canal de Palaminy à la suite d'une fermeture brusque de débit à l'aval. A cause de la compensation, la distorsion est inférieure à 2 %.

Distorsion dans le plan (q, Σ). — Dans le plan (q, Σ), l'erreur commise dans l'évaluation de q et Σ en $A_{k,t}$ est la somme de :

— l'erreur de calcul des valeurs q, Σ du point réel de rencontre des caractéristiques, erreur dépendant de ε;

— l'erreur introduite en confondant les valeurs de (q, Σ) pour le point $A^{(0)}_{k,t}$ avec celles obtenus pour le point $A_{k,t}$.

Le calcul et les expériences numériques montrent que ces erreurs de sens opposées se compensent approximativement.

(*) Séance du 7 mai 1962.

[1] M. T. Guyot, J. Nougaro et C. Thirriot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 55.

HYDRAULIQUE. — *Études sur les déversoirs disposés latéralement sur un canal.* Note (*) de M. **Jean Nougaro** et Mlle **Simone Dalmayrac**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note antérieure (1) nous avons fourni les premiers résultats d'une étude générale sur les déversoirs latéraux. En conservant les mêmes notations, la présente Note a pour objet de préciser nos recherches relatives à l'énergie spécifique à la fonction impulsion et aux notions de similitude.

On admet généralement que l'énergie spécifique $E = H + (Q^2/2gS^2)$ est constante le long du déversoir pour un même débit. Nos expériences nous ont montré que cette hypothèse était parfaitement valable.

Nous avons, d'autre part, étudié la variation de l'énergie E en fonction du débit évacué Q_v du débit total Q_0 et du débit Q_1 restant dans le canal en aval du déversoir. Nous avons tracé les abaques expérimentaux E (Q_v/Q_0) suivant diverses valeurs de Q_0 puis de Q_v. La figure 1 reproduit ces courbes pour un des déversoirs étudiés. Toutes ces expériences ont été faites dans le cas où il subsiste un débit Q_1 à l'aval du déversoir. Des expériences ont été réalisées aussi dans le cas où le déversoir évacuait la totalité du débit.

Nous avons ensuite calculé la fonction impulsion $F = (Q^2/gS) + (1/2)(LH^2)$: cette fonction varie le long du déversoir.

En désignant par F_0 et F_1 les valeurs de la fonction impulsion dans une section amont et aval du déversoir, la différence $\Delta F = F_0 - F_1 > 0$ augmente avec le débit total Q_0 pour un débit évacué Q_v donné et de même avec Q_v pour un Q_0 donné.

La figure 2 représente la variation de la fonction impulsion le long d'un des déversoirs étudiés (longueur : 79,5 cm; hauteur de pelle : 15,25 cm) pour un débit $Q_0 = 27{,}5$ l/s, et $Q_v = 9{,}9$ l/s. Nous avons également tracé les courbes F_0 (Q_v/Q_0) et F_1 (Q_v/Q_0) suivant diverses valeurs de Q_0, Q_v, Q_1. La figure 3 fournit un exemple de ces variations.

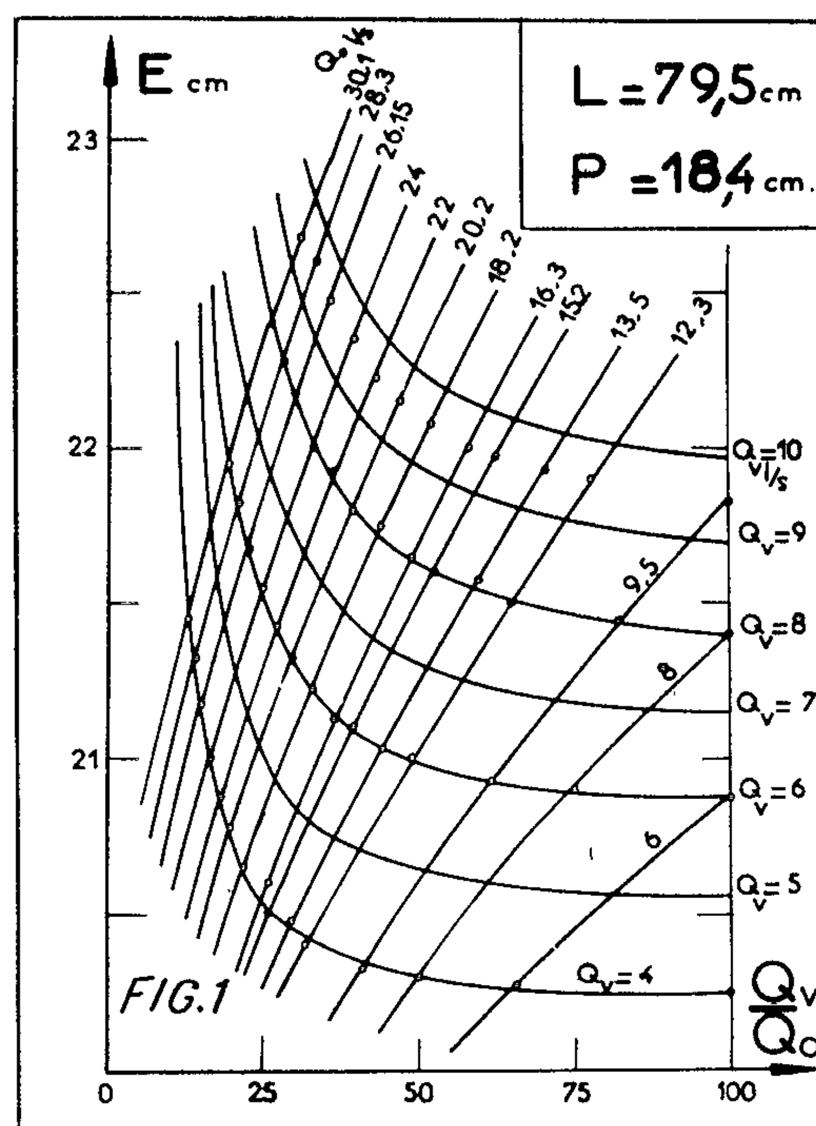
Dans le cas où le déversoir évacue la totalité du débit, nous avons obtenu des courbes F_0 et F_1, fonction de $Q_0 = Q_v$, qui montrent l'augmentation de ΔF avec le débit (*fig.* 4).

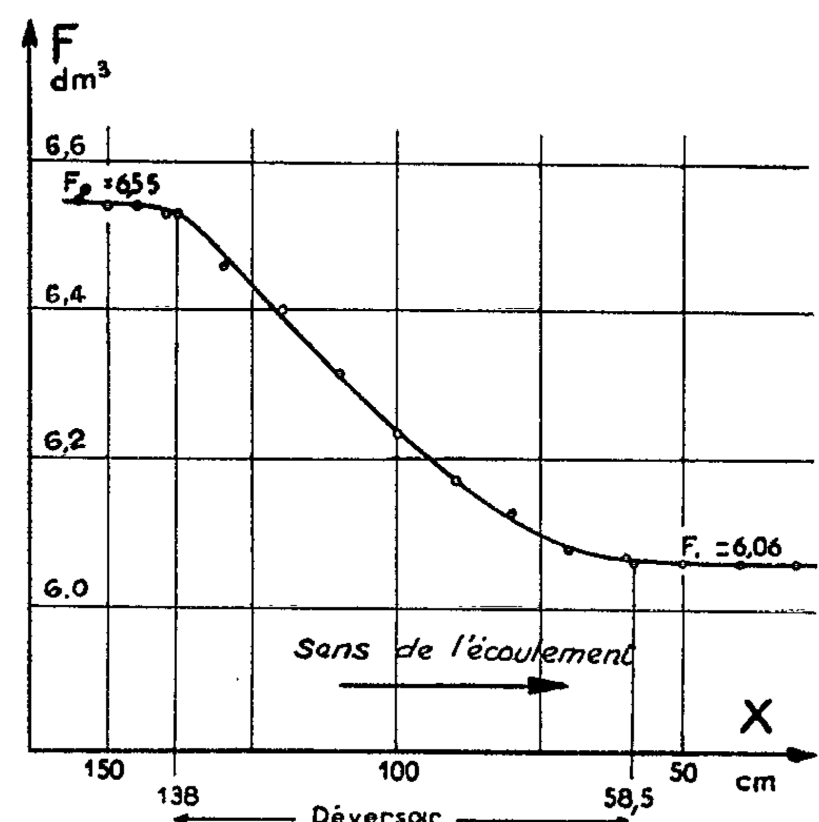
Une étude de similitude en distorsion a été réalisée en s'appuyant sur les caractéristiques des déversoirs que nous avions étudiés. Nous avons examiné tout d'abord la similitude de deux déversoirs ayant même longueur mais dont les hauteurs de pelle varient.

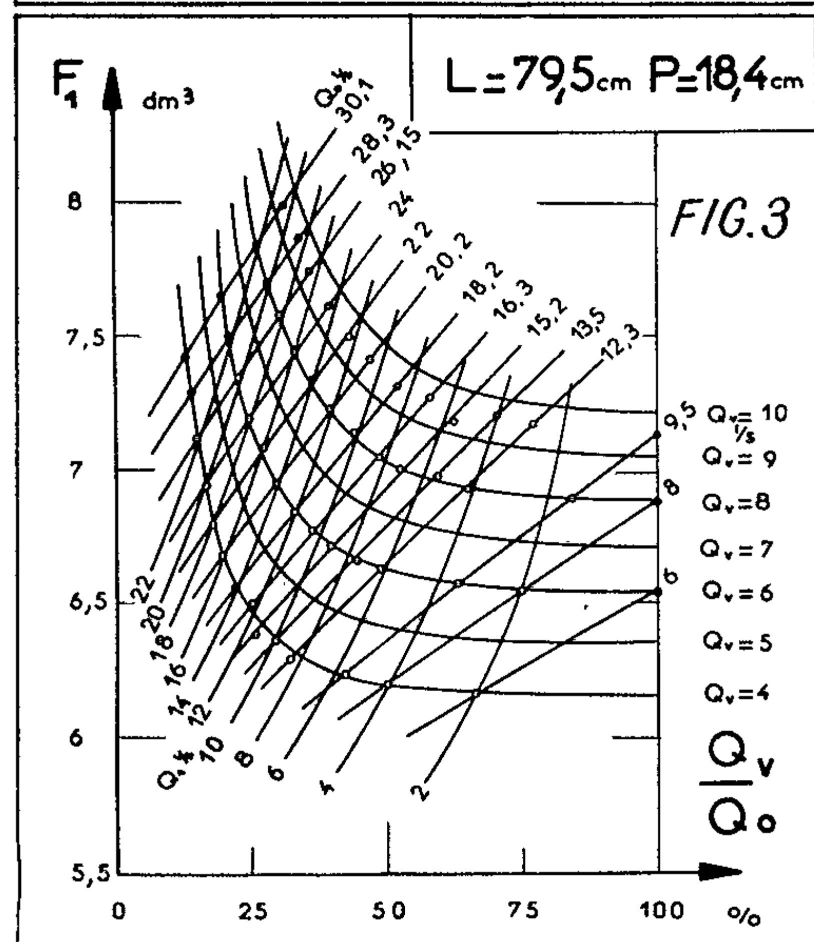
Les rapports de similitude sont les suivants : dimensions linéaires horizontales, $\lambda_H = 1$; dimensions linéaires verticales : λ_V correspondant au rapport des hauteurs de pelle des deux déversoirs.

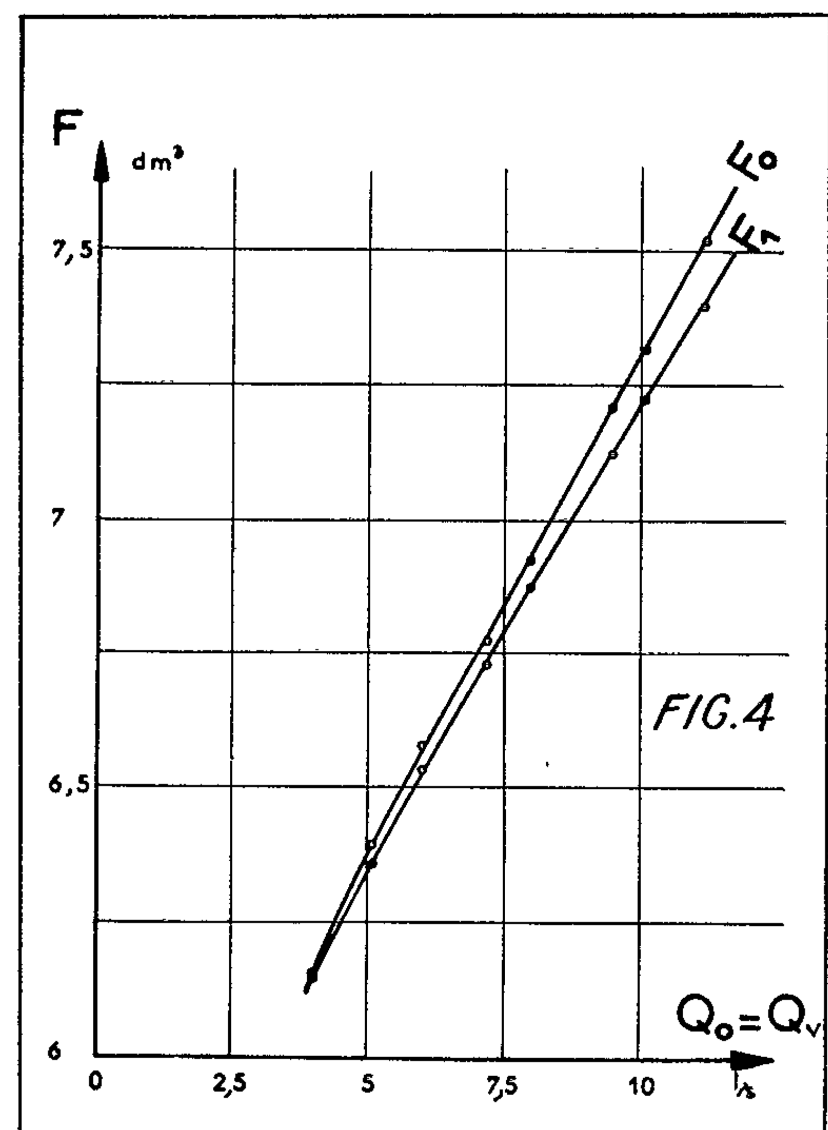
Partant ainsi des résultats expérimentaux obtenus pour un déversoir,

nous en avons déduit par similitude les caractéristiques du deuxième déversoir qui avait fait au préalable l'objet d'une étude expérimentale. Nous avons pu ainsi comparer les résultats obtenus par similitude aux









résultats expérimentaux. Le tableau I donne un exemple pour $\lambda_V = 18,2/15$ et $\lambda_H = 1$, le déversoir de référence ayant les caractéristiques suivantes : longueur : 40 cm; hauteur de pelle : 15 cm.

Nous avons ensuite étudié le cas de la similitude de deux déversoirs de longueurs et de hauteurs de pelle différentes.

TABLEAU I.

Q_0 (l/s)................	16,15	16,15	16,15	24,10	24,10	24,10
Q_v (l/s)................	4,10	5,30	8,05	4,00	5,35	8,15
H_0 cal (cm).............	21,20	21,85	23,05	21,20	21,90	23,10
H_0 exp (cm)............	21,20	21,85	23,05	21,20	21,85	23,10
H_1 cal (cm).............	21,35	2,00	23,25	21,40	22,10	23,40
H_1 exp (cm)............	21,35	22,00	23,25	21,35	22,10	23,40

Nous avons pris pour cela un rapport λ_V toujours égal au rapport des hauteurs de pelle et deux rapports λ_H, λ_{H_1} étant le rapport des dimensions horizontales transversales égal à 1, λ_{H_2} étant le rapport des dimensions horizontales longitudinales pris égal au rapport des longueurs des deux déversoirs.

Le tableau suivant donne un exemple des résultats obtenus, nous avons pris dans ce cas :

$$\lambda_V = \frac{15}{15,25}, \qquad \lambda_{H_1} = 1, \qquad \lambda_{H_2} = \frac{40}{79,5}.$$

Q_0 (l/s)................	14,10	14,10	14,10	16,00	16,00	16,00
Q_v (l/s)................	2,85	3,95	4,95	2,95	3,80	4,70
H_0 cal (cm)...	17,30	17,90	18,40	17,35	17,80	18,25
H_0 exp (cm)............	17,40	17,95	18,50	17,45	17,90	18,35
H_1 cal (cm).............	17,50	18,10	18,60	17,60	18,05	18,50
H_1 exp (cm)............	17,50	18,10	18,60	17,60	18,05	18,55

Le déversoir de référence a les caractéristiques suivantes : L = 79,5 cm; P = 15,25 cm. Les résultats expérimentaux et ceux obtenus par similitude sont assez concordants.

Dans les limites de nos expériences, la similitude s'applique pour des déversoirs de longueur et de hauteur de pelle différentes.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 789.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur une amélioration apportée aux diverses théories semi-empiriques proposées pour rendre compte de l'émission secondaire d'électrons par les solides.* Note (*) de M. **Michel Cailler**, transmise par M. Louis Néel.

De nombreux auteurs [(1) à (7)] ont cherché à exprimer le rendement de l'émission secondaire, c'est-à-dire le rapport du nombre d'électrons secondaires émis au nombre d'électrons primaires incidents, en fonction de l'énergie initiale E_0 de ceux-ci.

Les hypothèses des divers auteurs portent sur les quatre points principaux suivants :

1° perte d'énergie du faisceau d'électrons primaires lors de sa pénétration dans la cible tant par le ralentissement du faisceau que par son absorption;

2° échange d'énergie entre les électrons primaires et secondaires;

3° distribution angulaire initiale des électrons secondaires;

4° absorption des électrons secondaires lors de leur trajet vers la surface.

Des auteurs cités nous avons retenu en raison de l'importance de leurs travaux : Baroody (1), Jonker (2), Lye et Dekker (3).

Baroody tient compte du ralentissement du faisceau primaire (loi de Whiddington) mais en néglige l'absorption. Il admet que le nombre d'électrons secondaires produit dans une couche d'épaisseur dx est proportionnel à la perte d'énergie du faisceau primaire dans celle ci et, implicitement, que tous ces électrons secondaires sont émis dans la direction du faisceau incident. Il admet enfin que les électrons secondaires sont absorbés suivant une loi exponentielle.

Jonker reprend les hypothèses de Baroody sauf pour la distribution angulaire initiale des électrons secondaires qu'il admet isotrope.

Lye et Dekker dans un premier calcul reprennent encore les hypothèses de Baroody excepté la loi de Whiddington qu'ils remplacent par une loi de puissance généralisée.

Dans un second calcul ils tiennent compte de l'absorption du faisceau primaire en admettant que sa perte de puissance est constante lors de la pénétration.

Nous avons développé notre calcul en nous basant sur les hypothèses suivantes :

1° Nous admettons avec Lye et Dekker pour tenir compte à la fois de la perte d'énergie du faisceau primaire par ralentissement (cette perte augmentant pour un électron primaire moyen avec la profondeur) et de la diminution du nombre d'électrons primaires moyens, que la perte d'énergie dE d'un électron moyen du *faisceau primaire initial* est constante

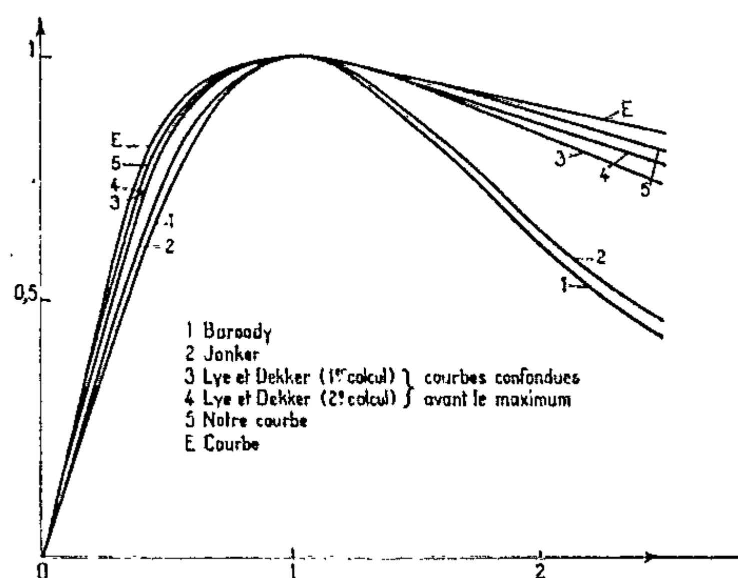
dans une couche d'épaisseur dx quelle que soit la profondeur x de cette couche :

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{E_0}{x_m},$$

E_0 étant l'énergie de l'électron moyen incident et x_m sa profondeur maximale de pénétration. Conformément à la formule de Lye et Dekker obtenue à partir de la loi de puissance généralisée x_m sera pris de la forme

$$x_m = CE_0^n$$

en accord aussi avec le résultat établi expérimentalement par Young [8] ($x_m = C\,E_0^{1,35}$) pour des films d'oxyde d'aluminium et des électrons primaires de faible énergie.



2° Nous admettons avec tous les auteurs que le nombre d'électrons secondaires dn_x produit dans la couche dx par un électron primaire moyen est proportionnel à la perte d'énergie de cet électron dans cette couche :

$$dn_x = -K\,dE = K\frac{E_0}{x_m}\,dx.$$

3° Nous admettons avec Jonker, conformément à ses résultats expérimentaux, qu'initialement la distribution angulaire des électrons secondaires produits dans une couche dx est isotrope c'est-à-dire qu'elle est la même en nombre dans toutes les directions de l'espace; le nombre d'électrons secondaires émis dans cette couche en faisant un angle φ avec la normale à la cible est

$$dn_\varphi = dn_x\,\frac{1}{2}\sin\varphi\,d\varphi.$$

4° Nous admettons enfin, comme tous les auteurs, que ces électrons secondaires sont absorbés suivant une loi exponentielle; seulement dn_s d'entre eux sortent

$$dn_s = dn_\varphi\,e^{-\frac{\alpha x}{\cos\varphi}}.$$

Avec ces hypothèses nous obtenons pour le rendement

$$\delta = \frac{1}{2} K \frac{E_0}{x_m} \int_0^{x_m} dx \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{\alpha x}{\cos\varphi}} \sin\varphi \, d\varphi.$$

Nous avons construit [13] pour le nickel la courbe donnant δ en fonction de E_0 en coordonnées réduites $(\delta/\delta_M ; E_0/E_{0_M})$, δ_M étant le rendement maximal obtenu pour l'énergie primaire E_{0_M}. Les paramètres utilisés sont : $\alpha = 1,5.10^6 \text{ cm}^{-1}$ [Becker [9]] et $x_m = 1,3.10^{-10} E_0^{1,35}$, cette relation étant déduite de la formule de Young supposée applicable. Sur la même figure nous donnons les courbes des autres auteurs ainsi que la courbe expérimentale du nickel de Warnecke [10] qui est d'ailleurs confondue avec la courbe expérimentale universelle de Jonker [11].

Sans préjuger de l'existence d'une courbe expérimentale universelle, nous pouvons déduire de notre formule une relation universelle de la forme $\delta/\delta_M = g[z_M(E_0/E_{0_M})]/g[z_M]$ en posant

$$y = \alpha x, \qquad z^{1,35} = \alpha C E_0^{1,35}, \qquad g[z] = \frac{1}{z^{0,35}} \int_0^{z^{1,35}} dy \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{y}{\cos\varphi}} \sin\varphi \, d\varphi.$$

La relation est universelle si z_M est constant ce qu'on obtient en égalant les probabilités $p = 1 - x/x_{m_M}$ [Young [12]] et $e^{-\alpha x} \simeq 1 - \alpha x$ (loi d'absorption exponentielle) de transmission des électrons primaires à travers l'épaisseur x. A l'aide de notre courbe calculée ($E_{0_M} = 750$ eV) on trouve $z_M = 1,2$.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) BAROODY, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 780.
(2) JONKER, *Philips Research Reports*, 7, 1952, p. 1.
(3) BARUT, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 981.
(4) RODDA, *Nature*, 175, 1955, p. 1112.
(5) LYE et DEKKER, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 977.
(6) BIPIN KUMAR AGARWAL, *Proc. Phys. Soc.*, 71, 1958, p. 851.
(7) *Voir* BRUINING, *Physics and applications of secondary electron emission.* Pergamon Press, Londres, 1954.
(8) YOUNG, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 292.
(9) BECKER, *Ann. Physik*, 2, 1929, p. 249.
(10) WARNECKE, *J. Phys. Rad.*, 7, 1936, p. 270.
(11) JONKER, *Philips Research Reports*, 9, 1954, p. 391.
(12) YOUNG, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 524.

(13) Cette courbe a été construite à l'aide des valeurs de δ calculées à l'ordinateur I. B. M. 650 du centre de calcul scientifique de l'E.N.S.M.

(*Faculté des sciences de Nantes, E.N.S.M.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un dispositif électronique de détermination de la répartition de la densité de charges dans la section droite d'un faisceau électronique.* Note (*) de M. **Bernard André**, transmise par M. Charles Camichel.

La répartition de la densité d'un faisceau d'électrons apparaît directement sur l'écran d'un tube cathodique. Les courbes équidensité se détachent sur cette image et permettent une évaluation quantitative. Un oscilloscope annexe donne le tracé de la courbe représentant les variations de la densité suivant un rayon quelconque de sa section droite.

Le dispositif que nous allons décrire a été réalisé dans le but de permettre l'étude rapide de canons à électrons à forte émission. Il met en œuvre, pour l'essentiel, un système d'observation qualitative et, parallèlement, une méthode de mesure quantitative; le schéma de principe de l'ensemble est reproduit sur la figure 1.

Système d'observation qualitative. — Le faisceau électronique étudié est soumis à l'action des champs créés par deux paires de bobines d'axes perpendiculaires; par un choix convenable des courants traversant ces bobines, on imprime au faisceau des déflexions dans les plans successifs passant par l'axe de sa position de repos. Au cours de ce balayage, les différents rayons de la section droite défilent sur toute leur longueur, devant un diaphragme dont la section commune matérialise l'élément de surface exploré. La quantité d'électricité correspondant à cette plage est recueillie par une cage de Faraday placée derrière ce diaphragme.

On dispose, d'autre part, d'un tube cathodique de référence dont le faisceau est soumis à des déplacements semblables à ceux que nous venons de décrire : en d'autres termes, le spot balaye l'écran en des parcours synchronisés sur les déviations imprimées au faisceau étudié; il suffit pour cela d'utiliser encore deux paires de bobines à axes perpendiculaires, parcourues par des courants proportionnels à ceux qui traversent les enroulements précédents.

La tension de polarisation du wehnelt du tube de référence est modulée par la différence de potentiel amplifiée qui se manifeste aux bornes de la résistance de fuite R de la cage de Faraday. Les variations de brillance qui en résultent font apparaître finalement sur l'écran d'observation, une image qui « visualise » la répartition des densités électroniques du faisceau qu'on analyse.

C'est un balayage radial du type radar qui permet de couvrir la section droite de ce faisceau par exploration successive des différents rayons. Une première réalisation, basée sur l'emploi d'un tube image de télévision du type AW 43-80 à écran plat, présente les caractéristiques suivantes : nombre de rayons explorés dans la section droite : 400; durée d'une exploration complète du faisceau : 20 ms.

La figure 2 donne un exemple de carte des densités relevées sur un faisceau d'intensité 1,5 mA, issu d'un canon triode comportant une cathode de tungstène à chauffage direct; tension d'accélération : 45 kV.

Mesures quantitatives. — Nous avons envisagé deux méthodes :

— La première consiste à réaliser l'extinction successive de plages où les densités sont inférieures à des niveaux de plus en plus élevés, en augmentant la tension négative de la polarisation de repos du wehnelt. On peut

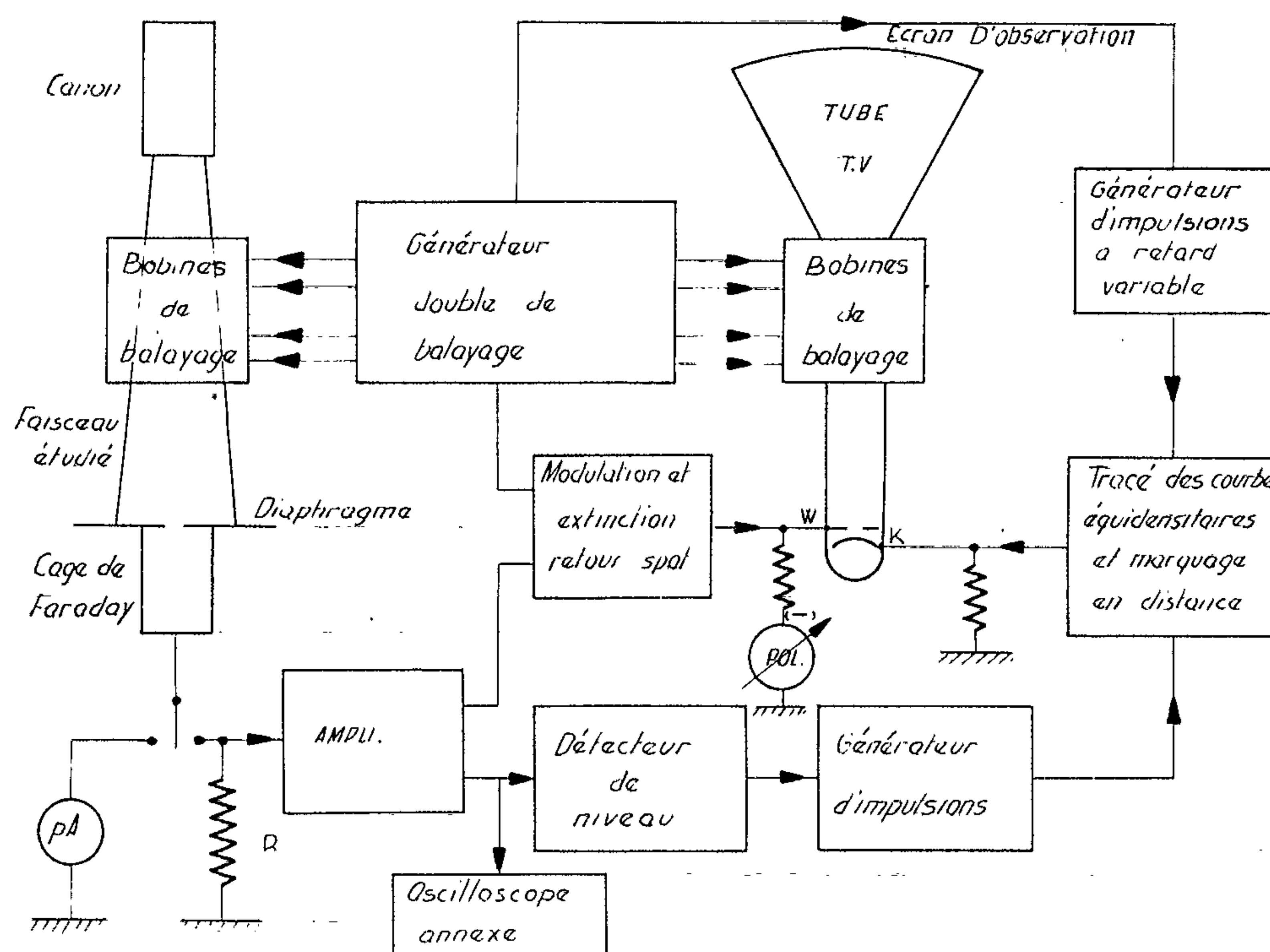


Fig. 1. — Schéma bloc du montage électronique.

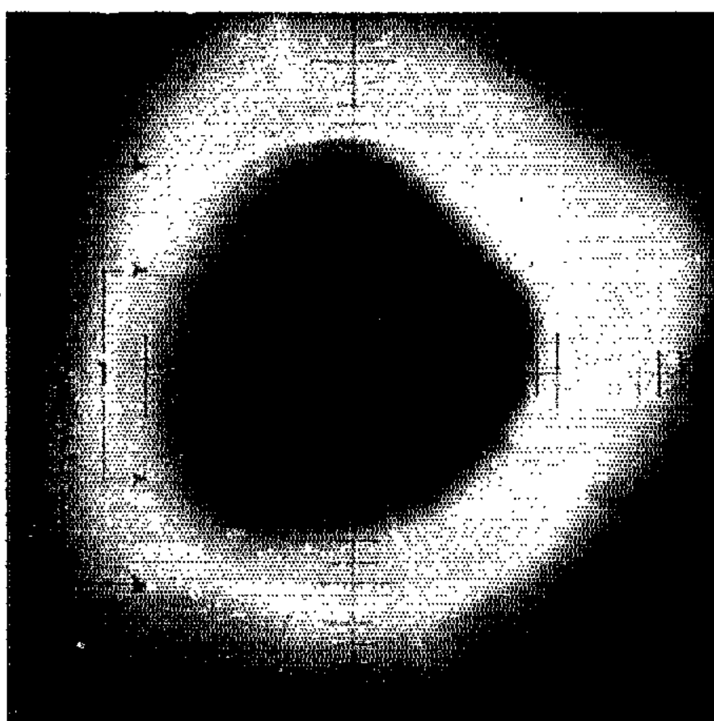
ainsi définir, par différence entre les aires obscures de deux images consécutives, la zone sur l'étendue de laquelle les densités électroniques sont comprises entre deux valeurs choisies.

— La seconde est basée sur le tracé des courbes équidensité : on applique à un détecteur de niveau la tension qu'on recueille aux bornes de R et dont l'amplitude est proportionnelle à la densité électronique de la plage du faisceau qui se présente au droit du diaphragme; ce détecteur pilote un générateur d'impulsions monostable dont le signal de sortie est transmis à la cathode du tube de référence. Ainsi apparaît sur l'écran une courbe plus lumineuse qui représente le lieu des points où la densité présente la même valeur. Il suffit alors de modifier le seuil du détecteur de niveau pour tracer l'ensemble des courbes équidensité.

Ces deux façons d'opérer nécessitent un étalonnage obtenu par une méthode statique utilisant un picoampèremètre qui mesure le courant

écoulé par une cage de Faraday déplaçable, sous vide, dans le plan de la section droite du faisceau et dont la position est repérée par ses coordonnées polaires.

Tracé de la courbe représentant les variations de la densité en fonction de la distance à l'axe. — Ce tracé, qui peut être obtenu successivement pour chacun des rayons explorés, apparaît sur l'écran d'un oscilloscope annexe qui reçoit, après amplification, le signal issu de la cage de Faraday.



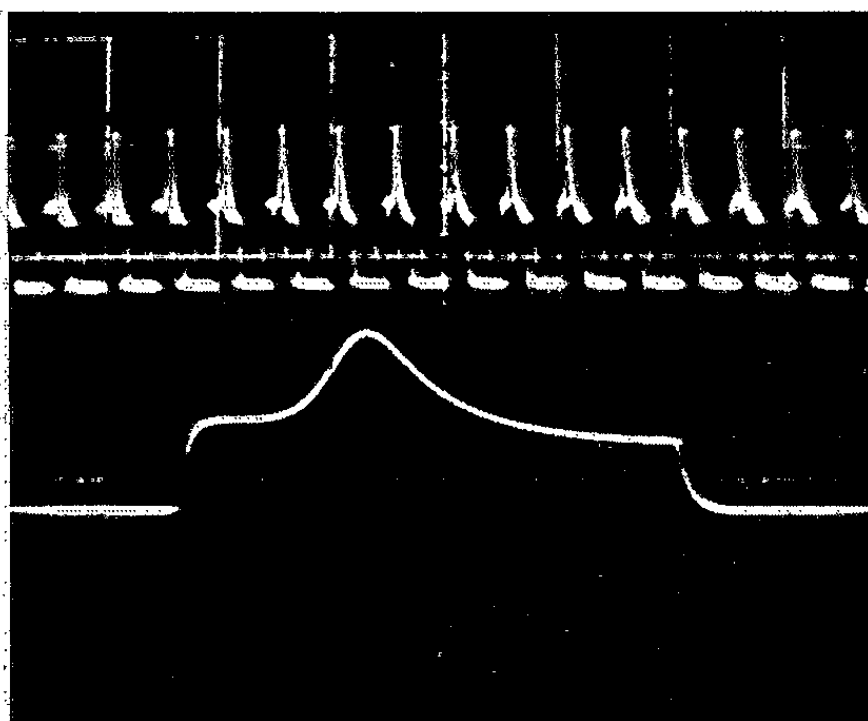


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Image de la répartition des densités dans la section droite d'un faisceau électronique à maximum annulaire (G × 2,5).

Fig. 3. — Exemple de courbe représentant les variations de la densité en fonction de la distance à l'axe.

a. Signaux relatifs à plusieurs rayons consécutifs de la section droite (balayage : 0,1 ms/cm).

b. Détail de la courbe correspondant à l'un des rayons précédents (balayage : 5 ms/cm).

La figure 3 montre à titre d'exemple, un enregistrement obtenu sur un oscillographe à double faisceau Tektronix : la première trace représente quelques-uns des signaux correspondant à plusieurs rayons consécutifs; la deuxième obtenue par un balayage beaucoup plus rapide, donne le détail de la variation de la densité électronique le long de l'un de ces rayons.

Marquage en distance. — La cathode du tube de référence reçoit des impulsions négatives issues d'un générateur qu'on synchronise sur l'étage pilote du système de balayage, mais dont le déclenchement subit un retard variable. La carte de la section droite du faisceau observée sur l'écran se trouve donc jalonnée de cercles concentriques brillants obtenus en agissant sur la valeur de ce retard et permettant de repérer les distances par rapport à l'origine.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, E. N. S. E. E. H. T., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur une relation de dispersion dans la théorie des oscillations longitudinales non linéaires d'un plasma relativiste.* Note (*) de M. **Mircea Drăganu**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude théorique des oscillations non linéaires d'un plasma complètement ionisé et possédant un état de raréfaction suffisamment élevé pour pouvoir négliger l'effet des chocs, a fait l'objet des plusieurs Mémoires bien connues. Une théorie cohérente sur ce sujet, fondée sur l'équation non relativiste de Boltzmann a été développée, il y a quelque temps par I. B. Bernstein, J. M. Green et M. D. Kruskal ([1]).

Dans nos recherches présentes, nous avons essayé d'élargir au cas d'un plasma relativiste les considérations de ces derniers auteurs, en prenant comme point de départ l'équation relativiste de Boltzmann, écrite sous une forme un peu différente de celle que lui ont donnée P. C. Clemmov et A. Wilson ([2]).

Les notations utilisées dans la suite sont, en général, les notations de la référence ([1]).

De premier abord, nous avons déduit une relation de dispersion non linéaire pour les ondes de charge électrique d'un plasma ayant les propriétés indiquées plus haut et qui, par simplicité, a été supposée à deux composantes seulement. Nous avons, de même, supposé que toutes les variables oscillantes qui surviennent dans le problème ne dépendent que de la combinaison linéaire $x - Vt$, V étant la vitesse constante de propagation de l'onde de charge. Pour garder la généralité et la symétrie mathématique des formules, au début de nos calculs, nous avons traité du point de vue relativiste non seulement les électrons, mais aussi les protons constituant le plasma.

En posant [à comparer avec ([2])]

$$(1)\qquad \gamma_{\pm} = \left(1 + \frac{u_{\pm}^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}},$$

on a $v_{\pm} = \gamma_{\pm} u_{\pm}$ et les équations relativistes unidimensionnelles de la diffusion s'écriront (par rapport à un système de coordonnées lié à l'onde de choc) sous la forme suivante :

$$(2)\qquad \gamma_{\pm} u_{\pm} \frac{\partial f_{\pm}}{\partial x} \mp \frac{e}{m_{\pm}} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial f_{\pm}}{\partial u_{\pm}} = 0,$$

$f_{\pm}(x, u_{\pm})$ étant respectivement les fonctions de distribution des protons et des électrons. Les densités des électrons et des protons sont alors données par les expressions

$$(3)\qquad n_{+}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{+}(x, u_{+})\, du_{+}, \qquad n_{-}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{-}(x, u_{-})\, du_{-}$$

d'accord avec celles de Planck ([3]), de manière qu'à la limite non relativiste on retombe sur les expressions habituelles.

Il est possible d'établir, par la méthode de Lagrange ([4]), la forme générale de la solution des équations (3). En effet, les équations à dérivées ordinaires correspondant à ces équations sont

(4) $$\frac{dx}{\gamma_{\pm} u_{\pm}} = \frac{du_{\pm}}{\mp \frac{e}{m_{\pm}} \frac{\partial \Phi}{\partial x}},$$

d'où il en découle immédiatement la loi de la conservation de l'énergie

(5) $$m_{\pm} c^2 \left(1 + \frac{u_{\pm}^2}{c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \pm e\Phi = E_{\pm}.$$

Les solutions des équations (3) seront donc des fonctions de la forme

(6) $$f_{\pm} \left(m_{\pm} c^2 \left[1 + \frac{u_{\pm}^2}{c^2} \right]^{\frac{1}{2}} \pm e\Phi \right),$$

c'est-à-dire des fonctions paires par rapport à $u_{\pm}$.

Avec les définitions (3) de plus haut, l'équation du potentiel électrostatique Φ est la suivante :

(7) $$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = 4\pi e \int_{-\infty}^{+\infty} f_{-}(x, u_{-})\, du_{-} - 4\pi e \int_{-\infty}^{+\infty} f_{+}(x, u_{+})\, du_{+}.$$

Dans cette équation on peut substituer à l'aide des relations (5) aux variables $u_{\pm}$ les nouveaux paramètres $E_{\pm}$. Il est facile alors de voir qu'on parvient par suite de ce changement de variable, à la relation de dispersion suivante :

(8) $$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} = \frac{8\pi e}{m_{-} c} \int_{-e\Phi + m_{-} c^2}^{+\infty} \left[1 - \frac{m_{-}^2 c^4}{(E_{-} + e\Phi)^2} \right]^{-\frac{1}{2}} f_{-}(E_{-})\, dE_{-} - \frac{8\pi e}{m_{+} c} \int_{e\Phi + m_{+} c^2}^{+\infty} \left[1 - \frac{m_{+}^2 c^4}{(E_{+} - e\Phi)^2} \right]^{-\frac{1}{2}} f_{+}(E_{+})\, dE_{+}.$$

En supposant connues les fonctions de distributions $f_{\pm}(E_{\pm})$, l'équation (5) peut s'intégrer d'une manière analogue à l'équation (5) de ([1]). On trouve

(9) $$x - x_0 = \pm \int_{\Phi_0}^{\Phi} [V(\Phi) - V(\Phi_0)]^{-\frac{1}{2}} d\Phi,$$

où

(10) $$V(\Phi) = \frac{16\pi e}{m_{-} c} \int^{\Phi} d\varphi \int_{-e\varphi + m_{-} c^2}^{+\infty} \frac{(E_{-} + e\varphi) f_{-}(E_{-})}{[(E_{-} + e\varphi)^2 - m_{-}^2 c^4]^{\frac{1}{2}}} dE_{-} - \frac{16\pi e}{m_{+} c} \int^{\Phi} d\varphi \int_{e\varphi + m_{+} c^2}^{+\infty} \frac{(E_{+} - e\varphi) f_{+}(E_{+})}{[(E_{+} - e\varphi)^2 - m_{+}^2 c^4]^{\frac{1}{2}}} dE_{+}.$$

Dans les formules (5) et (7) on peut facilement passer au cas non relativiste. A ce but, il suffit de remarquer qu'on ait, par définition $E_{\pm} = W_{\pm} + m_{\pm} c^2$, $W_{\pm}$ étant ici respectivement l'énergie totale du proton ou celle de l'électron ([5]). En effet, si l'on substitue, par exemple, cette dernière expression de $E_{\pm}$ dans la formule (8) et si l'on tient compte du fait qu'on ait d'une manière approximative

$$1 - \frac{m_{\pm}^2 c^4}{(E_{\pm} \mp e\Phi)^2} \cong 2 \frac{W_{\pm} \mp e\Phi}{m_{\pm} c^2} \qquad (11)$$

on retombe tout de suite sur la formule (5) de ([1]).

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) I. B. Bernstein, *J. M.* Greene et M. D. Kruskal, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 546.

([2]) P. C. Clemmov et A. Wilson, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 237, 1956, p. 117.

([3]) F. Jüttner, *Ann. Phys.*, 34, 1911, p. 856.

([4]) W. M. Smart, *Stellar Dynamics*, Cambridge, 1938, University Press, 10.23 et 10.24.

([5]) A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, I, Fr. Vieveg et Sohn, Braunschweig, 1931, p. 273 et 669.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Détermination des relations électromagnétiques au moyen d'un vecteur de coordination électromagnétique.* Note (*) de M. **Mintcho P. Zlatev**, transmise par M. Léopold Escande.

L'auteur propose un nouveau vecteur, appelé coordination électromagnétique, qui permet de démontrer des formules fondamentales en se basant sur les lois de l'Électrostatique et les principes classiques. Il est démontré de même une formule du coefficient de potentiel mutuel d'un couple de contours de courant.

Nous définissons un vecteur de coordination électromagnétique

(2) $$\vec{C} = \vec{v} \wedge E,$$

où $\vec{v}$ désigne la vitesse du mouvement dirigé des charges électriques et $\vec{E}$, l'intensité d'un champ électrique correspondant. Pour $\vec{v}$ = Cte nous écrivons

(1) $$d\vec{C} = \vec{v} \wedge d\vec{E}.$$

En divisant (1) ou (2) par la vitesse de la lumière c nous obtenons le vecteur

(3) $$\vec{E} = \frac{1}{c}\vec{C} \quad \text{ou} \quad d\vec{E} = \frac{1}{c}d\vec{C}$$

qui détermine un champ électrodynamique.

Considérons des éléments de courant $i_1\, d\vec{l}_1 = \vec{v}_1\, dq_1$ et $i_2\, d\vec{l}_2 = \vec{v}_2\, dq_2$ des contours immobiles 1 et 2 de courants i_1 et i_2. Désignons par r la distance entre ces deux éléments. En régime stationnaire une charge quelconque dq_1 excite un champ de type électrostatique égal à

$$d\vec{E}_{1s} = \frac{dq_1}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\vec{r}^0.$$

Par remplacement (2) prend la forme

(4) $$d\vec{C}_1 = \vec{v}_1 \wedge d\vec{E}_{1s} = \frac{i_1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{d\vec{l}_1 \wedge \vec{r}^0}{r^2}.$$

Dans le cas nous appellerons $d\vec{C}_1$ vecteur coordination électromagnétique propre. Le champ électrodynamique propre correspondant est

(5) $$d\vec{E}_{1d} = \frac{1}{c}d\vec{C}_1 = \frac{\vec{v}_1 \wedge d\vec{E}_{1s}}{c} = \frac{i_1}{4\pi\varepsilon_0 c}\frac{d\vec{l}_1 \wedge \vec{r}^0}{r^2}.$$

En multipliant le champ $d\vec{E}_{1d}$ par la vitesse $\vec{v}_2$ du courant dans le contour 2 on détermine un vecteur de coordination électromagnétique mutuel notamment

(6) $$d\vec{C}_{21} = \vec{v}_2 \wedge d\vec{E}_{1d}.$$

Le champ électrodynamique mutuel s'exprime ainsi

$$d\vec{E}_{21d} = \frac{1}{c}\,d\vec{C}_{21} = \vec{v}_2 \wedge \frac{\vec{v}_1 \wedge d\vec{E}_{1s}}{c^2} = \frac{i_1}{4\pi\varepsilon_0 c^2}\,\frac{\vec{v}_2 \wedge \left[d\vec{l}_1 \wedge \vec{r}^0\right]}{r^2}. \tag{7}$$

Pour la force électrodynamique qui s'exerce sur une charge il en résulte que

$$d\vec{F}_{21d} = dq_2\,d\vec{E}_{21d} = i_2\,d\vec{l}_2 \wedge \frac{d\vec{C}_1}{c^2}. \tag{8}$$

De (8) on trouve immédiatement la loi de Biot-Savart-Laplace

$$d\vec{B}_1 = \frac{1}{c^2}\,d\vec{C}_1 = \frac{\vec{v}_2 \wedge d\vec{E}_{1s}}{c^2} = \frac{\mu_0 i_1}{4\pi}\,\frac{d\vec{l}_1 \wedge \vec{r}^0}{r^2} \tag{9}$$

et l'équation de coordination $\varepsilon_0\,\mu_0\,c^2 = 1$.

Il en est de même pour la loi de Laplace de l'action électromagnétique.

De la formule (8) par intégration on obtient la formule d'Ampère. L'intensité magnétique est déterminée par la relation

$$\vec{H}_1 = \varepsilon_0 \oint_1 d\vec{C}_1 = \oint_1 \left[\vec{v}_1 \wedge d\vec{D}_{1s}\right]. \tag{10}$$

Dans le cas particulier d'un courant rectiligne indéfini i_1 la formule (10) conduit directement à la loi de Biot-Savart.

La circulation du vecteur $\vec{H}_1$ tout le long d'un contour fermé Γ, qui entoure le courant d'excitation i_1, est égale à

$$\oint_\Gamma \vec{H}_1\,d\vec{l} = i_1, \tag{11}$$

puisque

$$\oint_\Gamma \oint_1 \frac{\left[d\vec{l}_1 \wedge \vec{r}^0\right] d\vec{l}}{r^2} = 4\pi.$$

La formule (11) représente le théorème d'Ampère.

En intégrant (7) et en tenant compte de (9) pour $\vec{v}_2 = \mathrm{Cte}$ nous avons

$$\vec{E}_{21d} = \vec{v}_2 \wedge B_1. \tag{12}$$

Cette relation montre que si un ensemble de charges électriques se déplace d'une vitesse relative par rapport à un champ magnétique, ces charges sont soumises à l'action d'un champ électrodynamique. D'une manière générale pour un déplacement $d\vec{\lambda} = \vec{v}\,dt$ d'un conducteur dans un champ magnétique $\vec{B}$ on peut écrire

$$\vec{E}_e = -\vec{v} \wedge \vec{B} = -\frac{1}{dt}\left[d\vec{\lambda} \wedge \vec{B}\right], \tag{13}$$

où $\vec{E}_e$ représente un champ électrodynamique induit. Par intégration on déduit la loi fondamentale de l'induction électromagnétique.

En vertu de (5) on a

$$\vec{E}_{1d} = \frac{1}{c}\oint_1 d\vec{C}_1 = \frac{v_1}{c} q_1 \frac{1}{4\pi\varepsilon l_1}\oint_1 \frac{d\vec{l}_1 \wedge \vec{r}^0}{r^2}, \tag{14}$$

où l_1 est la longueur du contour de courant 1.

Le potentiel vecteur de $\vec{E}_{1d}$ est égal à

$$\vec{A}_{E_d} = \frac{v_1}{c} q_1 \frac{1}{4\pi\varepsilon l_1}\oint_1 \frac{d\vec{l}_1}{r}. \tag{15}$$

En appliquant le théorème de Stokes on peut définir la fonction du flux

$$u = \frac{\Phi_{E_d}}{l_2} = \frac{v_1}{c} q_1 \frac{1}{4\pi\varepsilon l_1 l_2}\oint_2\oint_1 \frac{d\vec{l}_1\, d\vec{l}_2}{r}, \tag{16}$$

où l_2 est la longueur du contour 2. Cette fonction possède la qualité d'une tension électrique qui peut être considérée comme une tension dynamique mutuelle. Le multiplicateur

$$\alpha_{12d} = \frac{1}{4\pi\varepsilon l_1 l_2}\oint_2\oint_1 \frac{d\vec{l}_1\, d\vec{l}_2}{r} \tag{17}$$

sera appelé coefficient de potentiel dynamique mutuel. Les constantes électriques statiques α_s sont égales aux constantes électriques dynamiques α_d seulement dans les cas d'une distribution uniforme des charges électriques d'excitation. Il en est de même pour les capacités statiques C_s et dynamiques C_d. La relation (17) est analogue à la formule de Neumann du coefficient d'induction mutuelle M et de la conductance équivalente G (1).

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) M. P. ZLATEV, *J. Phys. Rad.*, n° 3, 1960, p. 16 A.

(2) L. R. NEUMANN et P. L. KALANTAROFF, *Les bases théoriques de l'Électrotechnique* 3, 1959 (en russe).

(3) M. F. DACOS, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 98, février 1959, p. 71-75.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption et pléochroïsme d'une améthyste de Madagascar.* Note (*) de M. **René Reiss**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude spectrophotométrique d'une améthyste uniaxe de Madagascar montre un pléochroïsme analogue aux résultats connus pour des échantillons d'origines différentes, avec quelques particularités nouvelles. Le cristal étudié devient incolore par chauffage à 510°C.

L'absorption d'un cristal naturel de quartz-α uniaxe de teinte violette, provenant de la région de Betafo à Madagascar, a été étudiée à l'aide d'un spectrophotomètre « Jobin et Yvon ». Les mesures ont été faites de 50 en 50 Å par rapport à des lames de quartz transparent d'épaisseur voisine et ne présentant aucune anomalie d'absorption dans tout le domaine spectral étudié, de façon à éliminer les pertes par réflexion.

La figure 1 représente les courbes obtenues à l'aide de deux échantillons à faces parallèles prélevés sur le même cristal, l'un taillé perpendiculairement à l'axe optique, l'autre parallèlement, et éclairés en lumière naturelle. Les deux courbes présentent des maximums d'absorption vers 2 250, 2 650, 3 500, 5 470 et 9 700 Å.

L'échantillon taillé parallèlement à l'axe optique a également été étudié en lumière polarisée, entre 3 300 et 7 000 Å, en plaçant une feuille de polaroïde après la fente de sortie du monochromateur. La courbe *a* de la figure 2 représente l'absorption dans le cas où la lumière incidente a son vecteur électrique parallèle à l'axe du cristal, la courbe *b* dans le cas où le vecteur électrique est perpendiculaire à l'axe. La courbe *a* présente des maximums intenses à 3 600 et 5 470 Å, la courbe *b* deux maximums peu prononcés vers 3 400 et 4 100 Å, et un maximum intense à 5 470 Å. La courbe en trait discontinu de la figure 1 et obtenue en lumière naturelle est intermédiaire entre les courbes *a* et *b* de la figure 2 dans le domaine spectral correspondant.

La figure 3 représente les courbes d'absorption d'une lame taillée perpendiculairement à l'axe optique et éclairée en lumière polarisée dans deux directions orthogonales. Bien que l'examen de la lame entre polariseurs croisés ait montré que le cristal était uniaxe comme le quartz transparent, la bande d'absorption 5 470 Å est plus intense dans un cas que dans l'autre, et dans une mesure qui dépasse la marge d'erreur expérimentale. Ce phénomène a également été observé par Haidinger (1), Trommsdorf (2), Vedeneeva (3), Pancharatnam (4) et Lietz (5), sur des cristaux d'améthyste de diverses origines.

Lietz et Münchberg (6) ont étudié le pléochroïsme de divers cristaux d'améthyste taillés selon diverses directions par rapport aux axes optique et électrique et ont montré que la bande d'absorption 3 600 Å corres-

pondait à un ellipsoïde d'extinction de révolution autour de l'axe optique du quartz, tandis que l'ellipsoïde d'extinction pour la bande vers 5 400 Å a son axe de révolution dirigé perpendiculairement à l'axe optique du quartz. Les auteurs ont montré que la teinte de l'améthyste était un phénomène indépendant de la macle optique que présentent certains

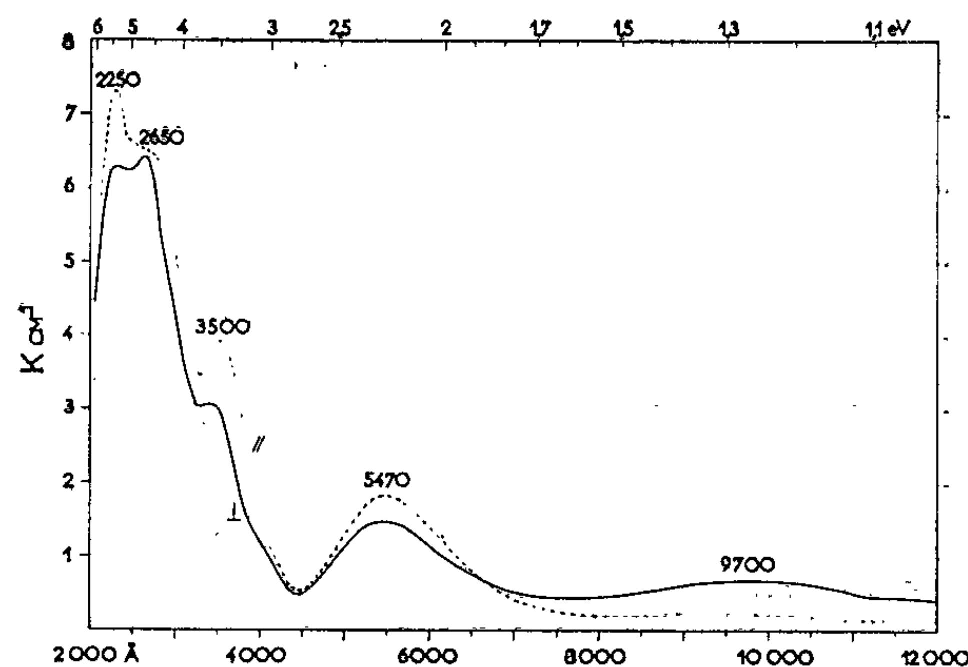


Fig. 1. — Courbes d'absorption de deux échantillons d'améthyste taillés, l'un parallèlement à l'axe optique, l'autre perpendiculairement, et éclairés en lumière naturelle.

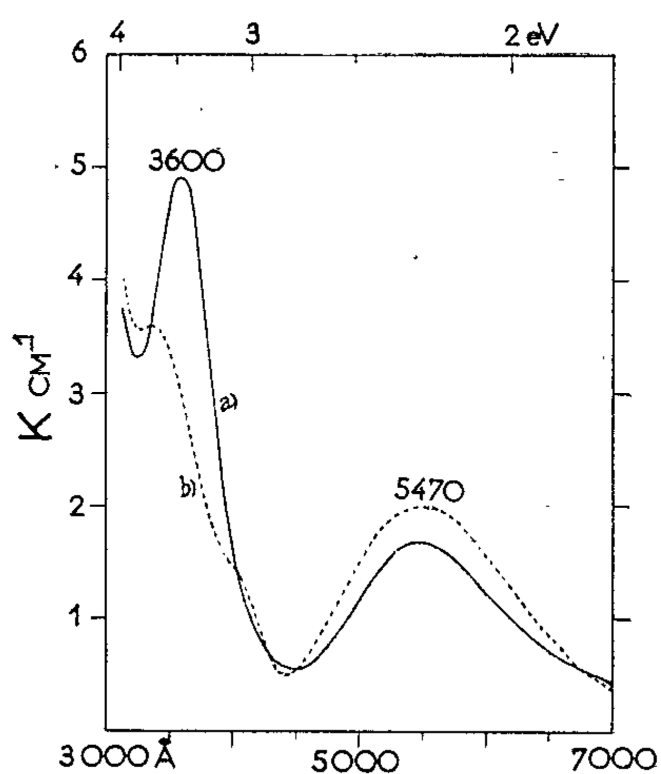


Fig. 2.

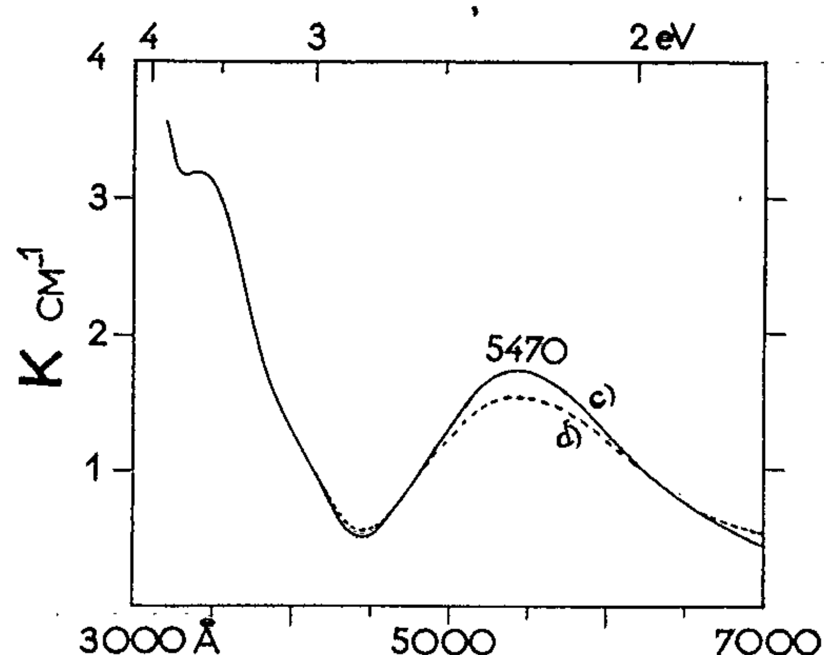


Fig. 3.

Fig. 2. — Absorption de l'échantillon taillé parallèlement à l'axe optique, éclairé en lumière polarisée : *a*. parallèlement à l'axe; *b*. perpendiculairement à l'axe.
Fig. 3. — Absorption d'un échantillon taillé perpendiculairement à l'axe optique, en lumière polarisée dans deux directions orthogonales.

quartz biaxes et que leur modèle d'ellipsoïdes d'extinction convenait également pour ceux-ci. Ce modèle peut convenir également pour le pléochroïsme de l'échantillon d'améthyste de Madagascar étudié ici.

Cohen (7) a montré l'influence des impuretés contenues dans divers échantillons de quartz colorés ou non, sur les paramètres du réseau cris-

tallin. Il a été établi que la coloration du quartz enfumé était due à la présence d'aluminium substitutionnel et à l'action de radiations de forte énergie; le problème ne semble pas avoir été résolu dans le cas de l'améthyste. Cohen ([8]) a montré que la plupart des bandes d'absorption de ses améthystes étaient renforcées par une irradiation du cristal aux rayons X. Il n'a pas trouvé la bande 2 650 Å dans les cristaux étudiés. Toutefois, après irradiation aux rayons X, la bande 2 250 Å disparaît, tandis qu'apparaît une bande à 2 660 Å. Dans l'améthyste de Madagascar étudiée ici, les deux bandes coexistent, comme le montre la figure 1 et il y a également anisotropie de l'absorption dans ce domaine spectral.

Lietz et Münchberg ([9]) ont observé des changements de couleur ou une décoloration de leurs échantillons par traitement thermique. Ils ont pu reproduire les bandes d'absorption primitives en irradiant aux rayons γ un cristal décoloré. Cet effet est également à rapprocher de l'effet magnétochromatique observé dans la silice par Perakis ([10]).

Pour l'améthyste de Madagascar, des essais de décoloration thermique ont été effectués sur des déchets provenant du même cristal naturel étudié ici. Une décoloration partielle, sans changement de teinte, a été observée après chauffage d'une vingtaine d'heures à des températures comprises entre 400 et 480°C. Une décoloration complète a été obtenue à 510°C. L'échantillon est resté incolore également après chauffage vers 650°C, c'est-à-dire au-dessus de la température de transformation α — β.

Si, comme le suggèrent les résultats obtenus par Cohen ([8]), la bande 2 650 est due à l'action de certaines radiations détruisant simultanément la bande 2 250, leur coexistence dans le spectre d'absorption de l'améthyste de Madagascar pourra peut-être permettre de doser ces radiations par l'évaluation de la hauteur relative de ces deux bandes.

(*) Séance du 7 mai 1962.

([1]) W. HAIDINGER, *Pogg. Ann.*, 70, 1854, p. 531.

([2]) W. TROMMSDORF, *N. Jb. Miner.*, 72, 1937, p. 464.

([3]) N. N. VEDENEEVA, *Trav. Lab. Crist. Acad. Sc. S. S. S. R.*, 2, 1940, p. 107.

([4]) S. PANCHARATNAM, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 40 A, 1954, p. 196.

([5]) J. LIETZ, *Fortsch. Miner.*, 34, 1956, p. 60.

([6]) J. LIETZ et W. MÜNCHBERG, *N. Jb. Miner.*, 10, 1956, p. 217.

([7]) A. J. COHEN et G. G. SUMNER, *Amer. Miner.*, 43, 1958, p. 58; A. J. COHEN, *J. Phys. Chem. Sol.*, 13, 1960, p. 321.

([8]) A. J. COHEN, *Amer. Miner.*, 41, 1956, p. 874.

([9]) J. LIETZ et W. MÜNCHBERG, *N. Jb. Miner.*, 2, 1957, p. 25.

([10]) N. PERAKIS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 568.

(Laboratoire de Physique de l'Université de Madagascar.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude théorique du bruit dans les jonctions p-n fonctionnant à courant de génération.* Note (*) de MM. **Michel Savelli** et **Maurice Teboul**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs donnent ici les expressions des densités spectrales des fluctuations des courants des porteurs dues au processus de génération-recombinaison à l'intérieur de la zone de charge d'espace d'une jonction *p-n*.

1. Introduction. — Afin d'expliquer certaines anomalies des caractéristiques courant-tension, à basse température, par rapport au modèle de Shockley [1] de la jonction *p-n*, certains auteurs [2] ont pensé à faire intervenir *les centres recombinants*, à l'intérieur de la zone de charge d'espace. En particulier, M. Bernard [3] a calculé le courant j_G dû à la génération et à la recombinaison dans cette région, dans l'hypothèse simplificatrice d'un raccordement linéaire des bandes. Nous allons développer ici l'étude du bruit dû à ce processus de *génération-recombinaison* dans la zone de transition de la jonction. Auparavant nous traiterons le cas du semi-conducteur.

2. Bruit de génération-recombinaison dans un semi-conducteur. — Soient n, p et n_0, p_0 les densités respectives d'électrons et de trous, hors de l'équilibre et à l'équilibre thermodynamique, $\mathcal{R}$ et $\mathcal{G}$ le nombre de paires d'électrons-trous recombinées ou créées par centimètre cube et par seconde, $l_n(t)$ et $l_p(t)$ le nombre d'électrons et de trous injectés par seconde et par centimètre cube dans le cristal, indépendamment du processus de génération-recombinaison. Les populations sont régies par les équations suivantes :

$$(1)\qquad \frac{d(p-p_0)}{dt}=\mathcal{G}-\mathcal{R}+l_p(t);\qquad \frac{d(n-n_0)}{dt}=\mathcal{G}-\mathcal{R}+l_n(t).$$

Les résultats de la théorie de Hall [1], Shockley et Read [2], donnent

$$(2)\qquad \mathcal{R}-\mathcal{G}=\frac{np-n_1p_1}{\tau_{n_0}(n+n_1)+\tau_{p_0}(p+p_1)},$$

n_1, p_1 étant les valeurs de n, p si le niveau de Fermi coïncidait avec le niveau E_t des centres de recombinaisons, τ_{n_0} et τ_{p_0} les durées de vie des échantillons très dopés respectivement de type n et de type p.

Si l'injection cesse et si les paramètres $\tau_n=(n-n_0)/(\mathcal{R}-\mathcal{G})$ et $\tau_p=(p-p_0)/(\mathcal{R}-\mathcal{G})$ sont des constantes, les porteurs se recombinent suivant des lois exponentielles de constantes de temps τ_n et τ_p. En régime permanent, en dehors de l'équilibre thermodynamique, il est naturel de supposer, qu'au très proche voisinage du point de fonctionnement choisi, la décroissance soit exponentielle avec les constantes de temps τ_n et τ_p.

Soient t_0 l'instant de création d'une paire et $t_0 + \theta_n$, $t_0 + \theta_p$ les instants de recombinaisons de l'électron et du trou, μ_n et μ_p les mobilités des porteurs, L la longueur du cristal dans le sens du champ appliqué E. Chacun des porteurs donnera lieu à un courant tel que

$$(3)\quad \begin{cases} I_n(t) = \dfrac{q\mu_n E}{L} & \text{pour } t_0 < t < t_0 + \theta_n; \\ I_p(t) = \dfrac{q\mu_p E}{L} & \text{pour } t_0 < t < t_0 + \theta_p. \end{cases}$$

$$(3\ bis)\quad \begin{cases} I_n(t) = 0 & \text{pour } t < t_0; \quad t > t_0 + \theta_n; \\ I_p(t) = 0 & \text{pour } t < t_0; \quad t > t_0 + \theta_p. \end{cases}$$

Soient $\mathcal{N}(t)$ et $\mathcal{T}(t)$ le nombre total d'électrons et de trous à l'instant t, $\overline{\mathcal{N}}$ et $\overline{\mathcal{T}}$ leurs valeurs moyennes. En supposant, d'une part, les instants t_j de créations de paires distribués suivant une loi de Poisson, et d'autre part, les durées de vie distribuées suivant une loi de densité de probabilité telle que

$$(4)\quad g(\theta)\,d\theta = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{\theta}{\tau}} d\theta,$$

(τ étant la durée de vie moyenne des porteurs, soient τ_n ou τ_p) on obtient sans peine pour les fonctions de corrélations des variables centrées ([6]) :

$$(5)\quad \overline{(\mathcal{N}(t) - \overline{\mathcal{N}})(\mathcal{N}(t-\varphi) - \overline{\mathcal{N}})} = \overline{(\mathcal{N}(t) - \overline{\mathcal{N}})^2}\, e^{-\frac{|\varphi|}{\tau_n}},$$

$$(5\ bis)\quad \overline{(\mathcal{T}(t) - \overline{\mathcal{T}})(\mathcal{T}(t-\varphi) - \overline{\mathcal{T}})} = \overline{(\mathcal{T}(t) - \overline{\mathcal{T}})^2}\, e^{-\frac{|\varphi|}{\tau_p}}$$

et pour les spectres associés :

$$(6)\quad S_{\mathcal{N}}(\nu) = \frac{4\tau_n}{1 + 4\pi^2\nu^2\tau_n^2}\overline{(\mathcal{N}(t) - \overline{\mathcal{N}})^2}; \qquad S_{\mathcal{T}}(\nu) = \frac{4\tau_p}{1 + 4\pi^2\nu^2\tau_p^2}\overline{(\mathcal{T}(t) - \overline{\mathcal{T}})^2}.$$

Les densités spectrales des fluctuations des courants I_n et I_p seront donc de la forme

$$(7)\quad S_{i_n}(\nu) = \frac{q^2\mu_n^2 E^2}{L^2} S_{\mathcal{N}}(\nu); \qquad S_{i_p}(\nu) = \frac{q^2\mu_p^2 E^2}{L^2} S_{\mathcal{T}}(\nu).$$

3. Cas de la jonction fonctionnant a courant de génération. — Soient O x un axe orienté suivant les lignes de champ et w l'épaisseur de la zone de transition de la diode. On note $n(x)$ et $p(x)$ les densités des électrons et des trous dans une tranche x, $x + dx$ de la jonction (*fig.* 1).

Soit $dn(x, t)$ la contribution au nombre d'électrons d'une tranche dx de la jonction de volume S dx. On a

$$(8)\quad \overline{dn^2(x, t)} = \overline{[dn(x, t) - \overline{dn(x)}]^2} + [\overline{dn(x)}]^2.$$

L'occupation des niveaux électroniques étant loin d'être complète, on a

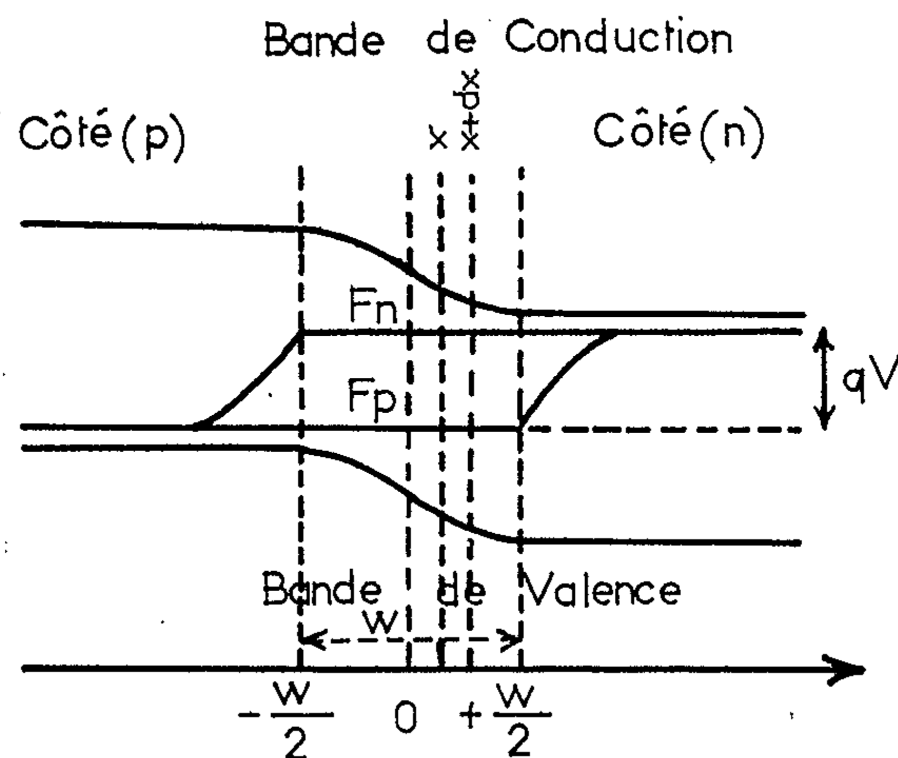
$$(9)\quad \overline{[dn(x, t) - \overline{dn(x)}]^2} \simeq \overline{dn(x)}.$$

Par suite

$$\overline{dn^2(x,\,t)} \simeq \overline{dn(x)} + \left[\overline{dn(x)}\right]^2 \simeq \overline{dn(x)} \simeq n(x)\,\mathrm{S}\,dx. \tag{10}$$

Compte tenu de la façon dont nous avons défini $\mathrm{I}_n(t)$ et $\mathrm{I}_p(t)$, nous aurons donc, pour les densités spectrales des fluctuations du nombre total d'électrons et de trous, dues au processus de génération-recombinaison à l'intérieur de la jonction

$$\mathrm{S}_{\mathfrak{N}}(\nu) = 4\mathrm{S}\int_{-\frac{w}{2}}^{+\frac{w}{2}} \frac{n(x)\,\tau_n(x)\,dx}{1+4\pi^2\nu^2\tau_n^2(x)}; \qquad \mathrm{S}_{\mathfrak{P}}(\nu) = 4\mathrm{S}\int_{-\frac{w}{2}}^{+\frac{w}{2}} \frac{p(x)\,\tau_p(x)\,dx}{1+4\pi^2\nu^2\tau_p^2(x)}. \tag{11}$$



Les densités spectrales $\mathrm{S}_{i_n}(\nu)$ et $\mathrm{S}_{i_p}(\nu)$, associées aux courants I_n et I_p, sont données par les relations (7) et (11) dans lesquelles il suffit de remplacer L par W.

Dans une prochaine publication, nous donnerons les résultats pratiques de cette étude dans le cas de l'approximation linéaire des bandes.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) W. SHOCKLEY, *Bell. Syst. Tech. J.*, 28, n° 3, 1949, p. 435.
(2) W. SHOCKLEY et W. T. READ, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 835.
(3) M. BERNARD, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1958.
(4) R. N. HALL, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 228; 87, 1952, p. 387.
(5) A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson et Cie, Paris, 1953.

(Institut d'Études nucléaires, Alger.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres d'absorption et de fluorescence du fluorène cristallisé pur à 4°K.* Note (*) de M. **Marcel Bénarroche**, transmise par M. Auguste Rousset.

La théorie de l'exciton quasi hydrogénoïde permet d'expliquer complètement le début du spectre d'absorption du fluorène pur à 4°K. Plusieurs raies excitoniques servent d'origines à la structure vibrationnelle, tant en absorption qu'en fluorescence.

Pendant longtemps, le problème de la planéité de la molécule de fluorène a été à l'ordre du jour. Il est maintenant définitivement établi qu'elle est bien plane et possède la symétrie C_{2v} [(1), (2), (3)]. Néanmoins, les systèmes d'électrons π des deux noyaux benzéniques ne semblent pas être conjugués.

Les spectres électroniques du fluorène (absorption et fluorescence) sont composés de raies assez larges ou larges, difficiles à pointer, même à 4°K.

Spectres d'absorption. — Ces spectres changent complètement d'aspect selon l'épaisseur de la lame utilisée; dans tous les cas cette lame est obtenue par cristallisation d'une goutte de fluorène fondu entre deux disques de silice plus ou moins fortement pressés l'un contre l'autre. L'épaisseur est évaluée au microscope polarisant (couleurs des lames minces), mais je n'ai pu la déterminer en valeur absolue, ignorant la valeur de $n_0 - n_e$ pour le fluorène. On peut néanmoins obtenir plusieurs fois de suite des lames de même couleur, donc de même épaisseur.

Ainsi la lame n° 1, assez épaisse (couleurs très délavées) permet l'observation d'un spectre d'exciton quasi hydrogénoïde très caractéristique : les raies sont réparties, comme prévu par P. Pesteil (4), selon une loi de la forme

$$\nu'_{\mathrm{cm}^{-1}} = A - \frac{B_0}{n^2} \qquad (n \text{ entier}).$$

Les valeurs à donner à A et B sont ici A = 33 141, B = 3 502.

On observe facilement les niveaux $n = 2$ (mf), $n = 3$ (bande TF), $n = 4$ (mF), $n = 5$ (F), $n = 6$ (f), $n = 7$ (f) et $n = \infty$ (bande diffuse).

Comme pour les autres cristaux organiques étudiés jusqu'ici de ce point de vue : naphtalène (4), phénanthrène (4), 2.6-diméthylnaphtalène (5), on remarque que le niveau $n = 3$ est particulièrement intense et large (bande de 40 cm^{-1} de largeur).

D'autre part, une lame très épaisse (lame n° 2), de l'ordre de 1/10e de millimètre, beaucoup plus absorbante évidemment, fournit un spectre contenant très peu de raies (les radiations de fréquence supérieure à 30 500 cm^{-1} sont totalement absorbées) mais où l'on peut voir une raie forte à l'emplacement exact prévu pour le niveau $n = 1$.

Notons encore que, comme pour le 2.6-diméthylnaphtalène (5), les niveaux $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$ sont éclatés en sous-niveaux symétriques

par rapport aux niveaux eux-mêmes. Ces différents couples d'intensité très inégale sont peut-être dus à l'effet Stark de l'exciton placé dans le champ cristallin ([6]). Le niveau $n = 1$ donne un couple, $n = 2$ en donne cinq et $n = 3$ permet d'en observer quatre, mais il y en a certainement plus, confondus dans la large bande $n = 3$.

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous :

n.......	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	∞.
ν' calc...	29 639	32 264	32 752	32 922	33 001	33 044	33 069	33 141
ν' obs....	29 638	32 266	32 770 ± 20	32 921	33 001	33 044	33 069	33 140

Si l'on étudie maintenant l'absorption à travers une lame très mince (lame n° 3) : couleur entre nicols croisés : blanc jaunâtre, entre nicols parallèles : brun rouge, on obtient la structure vibrationnelle.

Ce spectre, qui n'est pas polarisé, présente un aspect assez simple au premier abord. Il ne comporte en effet que 12 raies d'absorption, très fortes, fortes ou moyennes.

Les fréquences vibrationnelles trouvées sont : 1224 (F), 1031 (TF), 850 (F), 734 (m) et 585 (mF) cm^{-1}. Les 12 raies observées sur la lame n° 3 se rapportent à une seule origine : la bande $n = 3$ d'exciton. Mais, d'autre part, dans le spectre obtenu à partir de la lame n° 1, trois raies assez fortes, inexplicables autrement, sont respectivement distantes de 1031 cm^{-1}, (850 + 585) cm^{-1} et (1031 + 850 + 585) cm^{-1} de l'un des sous-niveaux du niveau $n = 1$ (29 745 cm^{-1}), observé sur la lame n° 2, qui leur sert donc d'origine.

Spectre de fluorescence. — La fluorescence du fluorène a été étudiée dès 1954 par P. Pesteil [([7]), ([8])]; ses spectres cependant ne débutaient que vers 31 200 cm^{-1}, correspondant à ce que j'appelle plus loin le spectre II.

Le spectre de fluorescence du fluorène est, même à 4°K, composé de bandes assez larges et nombreuses; de plus, à l'intérieur de chacune de ces bandes, il est possible de distinguer des raies fines et faibles que je n'ai pas pointées.

Le spectre comprend deux parties nettement distinctes :

a. Un spectre faible (spectre I) dont le début se situe au voisinage de la bande excitonique $n = 3$;

b. Un spectre fort (spectre II) décalé par rapport au précédent de 1610 cm^{-1} vers les faibles fréquences.

Tenant compte de la remarque de Zmerli relative au naphtalène ([9]), j'ai voulu voir si ce spectre n'était pas dû à un gaz (O_2 vraisemblablement) occlus dans le solide polycristallin. J'ai donc photographié le spectre de fluorescence du fluorène pur dégazé sous vide par ébullition prolongée et conservé sous vide; on obtient toujours les deux parties (I) et (II) mentionnées plus haut.

Le spectre fort (II) se déduit d'ailleurs, tout au moins pour les raies les plus fortes, du spectre I par une translation de 1610 cm^{-1}. Néanmoins, certaines de ses raies, provenant de la composition de plusieurs fréquences vibrationnelles, se rattachent directement au spectre I.

Trois raies servent d'origine à ce spectre faible : 32 774, 32 760 et 32 563 cm^{-1}. Ce sont des sous-niveaux du niveau $n = 3$.

Les fréquences vibrationnelles trouvées sont : 1610 (TF), 1229 (F), 1184 (mF), 1149 (mf), 1020 (F), 839 (mf), 740 (mF), 566 (f) et 141 (f) cm^{-1}. Elles correspondent exactement à certaines fréquences Raman, généralement les plus intenses [10].

Finalement sur 72 raies observées dans le spectre I (y compris la partie chevauchant le spectre II), 63 ont été ainsi expliquées et sur 20 raies pointées dans le spectre II, 14 ont été expliquées à l'aide des fréquences vibrationnelles ci-dessus. D'autre part, les niveaux d'exciton $n = 1$ et $n = 2$ donnent des raies de fluorescence. Ces raies (et leurs sous-niveaux) servent sûrement d'origine à d'autres raies, ce qui justifie peut-être le nombre relativement important de raies non expliquées.

En conclusion, il apparaît donc que le spectre de forme quasi hydrogénoïde observé (lames I et II) ne peut être attribué à une impureté puisque plusieurs de ses niveaux ou sous-niveaux servent d'origines aux structures vibrationnelles.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) Burns et Iball, *Nature*, 173, 1954, p. 635.
(2) Syrkin et Shottlvova, *Acta Physicochim.*, U. R. S. S., 19, 1944, p. 379.
(3) Manzoni Ansidei, *Atti Accad. Lincei*, 26, 1937, p. 166.
(4) P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 59, 1961, p. 661.
(5) M. Benarroche, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1406.
(6) A. Ciais et P. Pesteil, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 849.
(7) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 75.
(8) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1400.
(9) A. Zmerli, L. Pesteil et P. Pesteil, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2822.
(10) T. A. Hariharan, *J. Indian Inst. Sc.*, 36, 1954, p. 215.

(Laboratoire de Physique P. C. B. I., Faculté des Sciences, Marseille.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Influence de la densité d'ionisation sur le rendement lumineux des scintillateurs liquides (Rapport α/β).* Note (*) de MM. **Francis Urban**, **Gilbert Laustriat** et **André Coche**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

On étudie, dans le cas des scintillateurs liquides, l'influence de la composition de la solution, de l'oxygène et de la température sur le rapport α/β.

L'influence du pouvoir ionisant des rayonnements nucléaires sur le rendement lumineux des scintillateurs organiques a été établie par plusieurs auteurs [(1) à (5)]. Nous nous proposons ici d'examiner ce phénomène, en considérant le rapport des efficacités lumineuses observées sous excitations α et β respectivement (rapport α/β).

Dans nos expériences, les impulsions délivrées par un compteur à scintillateur liquide sont analysées par un sélecteur multicanaux et l'on repère, sur les spectres obtenus, la position des pics correspondant aux rayonnements α (5,3 MeV) de ^{210}Po (V_α) et aux électrons de conversion (0,624 MeV) d'une source de ^{137}Cs (V_β). Le rapport α/β est alors donné par

$$\frac{V_\alpha/5,3}{V_\beta/0,624} = 0,118\frac{V_\alpha}{V_\beta}.$$

Les diverses conditions expérimentales (forme du récipient, position des sources dans le scintillateur, constante de temps du circuit d'anode du photomultiplicateur) ont été fixées de telle sorte que les résultats obtenus puissent être comparés entre eux (6).

Nous avons tout d'abord étudié la variation du rapport α/β avec la composition du scintillateur (tableau I). Si l'on envisage l'*influence du solvant*, on remarque, d'une manière générale, que les valeurs du rapport décroissent dans le sens phénylcyclohexane-toluène-xylène-dioxane. Ces résultats peuvent s'interpréter en considérant les radiostabilités respectives de ces solvants. En effet, bien qu'on ait peu d'informations sur les effets comparés d'irradiations α et β, on peut supposer que les dommages causés par les rayonnements nucléaires, qui entraînent l'apparition de produits de dégradation souvent doués de propriétés inhibitrices sur la luminescence [(5), (7)], sont plus importants pour les particules α que pour les rayons β. Si l'on admet que la différence entre les deux effets est d'autant plus accentuée que la molécule de solvant est plus radiosensible, il en résulte que le rapport α/β doit être directement lié à la radiorésistance du solvant et pourrait même constituer un test rapide de cette propriété. Les données que nous avons trouvées dans la littérature, tendent à confirmer cette conclusion, puisqu'il semble bien que la radiorésistance des solvants considérés ici décroisse dans le sens mentionné ci-dessus [(8), (9)].

L'examen du tableau I montre également que l'*influence du soluté* sur le rapport α/β est en général faible, ce qui s'explique par le fait que la plupart des molécules de soluté ne sont pas excitées directement par le rayonnement, mais par l'intermédiaire des molécules de solvant, à la suite d'un processus de transfert d'énergie.

TABLEAU I.

Rapport $\frac{\alpha}{\beta}$ pour diverses solutions privées d'oxygène et (nombres entre parenthèses) saturées d'air.

	Solutés (concentration : 15.10^{-3} M).			
Solvants.	TP.	PPO.	DMC.	α-NPO.
Dioxane	0,050	0,050	0,052	0,054
	(0,047)	(0,050)	(0,053)	(0,052)
Xylène	0,074	0,072	0,065	0,074
	(0,072)	(0,070)	(0,061)	(0,070)
Toluène	0,076	0,073	0,067	0,072
	(0,072)	(0,070)	(0,066)	(0,069)
Phénylcyclohexane	0,062	0,078	0,084	0,087
	(0,075)	(0,078)	(0,081)	(0,085)

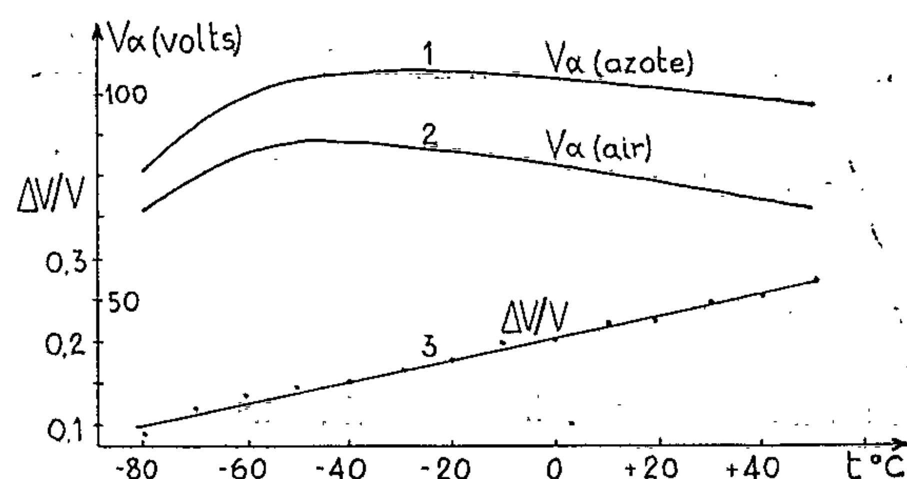
Dans une seconde série d'expériences, effectuée sur les mêmes solutions que précédemment, nous avons examiné l'*influence de l'oxygène* sur le rapport α/β. Cette étude avait pour but de mettre en évidence, d'une manière indirecte, le rôle de ce gaz au cours des processus consécutifs à l'ionisation du solvant. En effet, Owen a montré ([10]) que, à côté de la décroissance rapide de la luminescence, on observe une composante lente, dont la proportion est d'autant plus importante que la densité d'ionisation est plus grande et qui serait due, selon certains auteurs ([11]), à la recombinaison des ions et des électrons. Cette composante n'apparaît pas lorsque la solution contient de l'oxygène dissous, phénomène que Brooks interprète en admettant que la capture des électrons par les molécules d'oxygène empêche la recombinaison ([12]). En ce qui concerne le rapport α/β, il doit donc en résulter que, si l'on désigne respectivement par V et V_{air} les hauteurs d'impulsion observées en absence et en présence d'air, on doit avoir

$$\frac{V_\alpha}{V_\alpha(\text{air})} > \frac{V_\beta}{V_\beta(\text{air})} \quad \text{et} \quad \frac{\alpha}{\beta} > \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_{\text{air}}.$$

Les résultats obtenus (tableau I) vont bien dans le sens attendu. Il faut cependant remarquer que l'effet de l'oxygène sur le rapport α/β est faible, ce qui tendrait à indiquer que la proportion de composante lente est peu importante dans les scintillateurs liquides; les premières mesures effectuées au laboratoire semblent confirmer ce point de vue ([13]).

L'*influence de la température* sur le rendement lumineux d'un scintillateur liquide excité par des électrons Compton (rayonnement γ d'une

source de ^{137}Cs) ayant fait l'objet d'une étude précédente ([14]), nous n'avons envisagé ici que le cas d'irradiation α. Les courbes 1 et 2 de la figure indiquent la variation avec la température des hauteurs d'impulsions V_α observées sur des solutions saturées d'azote et d'air respectivement. Ces courbes sont peu différentes de celles observées dans le cas d'irradiation γ dont la forme a déjà été interprétée ([14]). La courbe 3 montre que l'effet inhibiteur de l'oxygène sur le transfert d'énergie — que traduit la variation relative de la hauteur d'impulsion $\Delta V/V$ — décroît avec la température



(et doit donc être de nature dynamique), ce qui avait également été observé dans nos expériences précédentes. De cette étude et de nos résultats antérieurs, nous avons pu déduire que le rapport V_α/V_γ ([15]) — proportionnel au rapport α/β — augmente de 10 % lorsqu'on refroidit le scintillateur de +25 à —50°C. Ceci doit être dû à une diminution des effets inhibiteurs propres au rayonnement α, à savoir la coupure dynamique, provoquée par les produits de dégradation et liée à l'agitation thermique, et la coupure statique, attribuée à une élévation importante de la température le long de la trace de la particule et affectée également par le refroidissement.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) H. Kallmann, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 621.
(2) G. T. Reynolds, *Nucleonics*, 10, n° 7, 1952, p. 46.
(3) M. D. Galanin, *Optics and Spectroscopy*, 4, 1958, p. 758.
(4) Y. A. Nemilov, G. N. Beloreskij et A. N. Pisarevskij, *Optics and Spectroscopy*, 8, n° 4, 1960, p. 292.
(5) I. B. Berlman, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 598.
(6) F. Urban, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1961.
(7) J. Klein, Communication privée.
(8) L. Bouby et coll., *Conférence de Genève sur l'utilisation de l'énergie atomique*, 7, 1955, p. 612.
(9) E. Collinson et A. S. Swallow, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 471.
(10) R. B. Owen, *I. R. E. Trans. Nucl. Science*, N. S. 5, 3, 1958, p. 198.
(11) H. Kallmann et G. J. Brucker, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1122.
(12) F. D. Brooks, *Nuclear Instr.*, 4, 1959, p. 151.
(13) G. Walter, Communication privée.
(14) G. Laustriat, *Thèse*, Strasbourg, 1960.
(15) V_γ représente la position du « pic Compton » sur le spectre d'énergie observé lors d'une irradiation γ.

(*Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg, Département de Chimie nucléaire.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Températures critiques des paraffines.* Note (*) de MM. **Jean-François Joliet** et **Michel Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

On sait que le rapport de la température critique d'une paraffine à la racine carrée de la masse molaire est sensiblement constant quand le nombre d'atomes de carbone est compris entre 2 et 5. Si n croît, le rapport $T_c/M^{1/2}$ décroît régulièrement, alors que le rapport $T_c/M^{1/3}$ paraît tendre rapidement vers une limite. La même remarque s'applique aux températures d'ébullition.

Parmi les relations empiriques proposées pour calculer les températures critiques des hydrocarbures saturés normaux en fonction du nombre d'atomes de carbone, celles de Merckel (1) et de Karapet'yans (2), donnent de bons résultats.

Au-delà du dodécane, dont la température critique est supérieure à 650°K, les effets de craquage rendent illusoire toute comparaison entre les valeurs expérimentales des constantes critiques et les valeurs calculées. Celles-ci peuvent cependant présenter un intérêt théorique.

D'après Merckel, T_c tend vers $313.n^{0,318}$ quand la chaîne s'allonge indéfiniment.

Dans une série homologue, $p_c V_c/T_c$ tend rapidement vers une limite (3).

Si p_c est exprimé en atmosphères, V_c en centimètres cubes et T_c en degrés Kelvin, cette limite L_1, dans le cas des paraffines, est très voisine de 21,2. Plus remarquable est le produit P de $S = p_c V_c/T_c$ par $F = p_c V_c^{2/3}$. En effet, si l'on tient compte des mesures les plus précises et des erreurs minimales commises sur les trois constantes, $P = p_c^2 V_c^{5/3}/T_c$ est constant dès les premiers termes de la série (tableau I).

Tableau I.

Composés.	T_c (K).	p_c (atm).	V_c (cm³).	$\frac{p_c V_c}{T_c}$.	$\frac{p_c^2 V_c^{5/3}}{T_c}$.	$p_c V_c^{2/3}$.
C_3H_8	370	42	200	22,70	32 610	1 436
C_4H_{10}	425,2	37	255	22,19	33 040	1 488
C_5H_{12}	470,2	33	310,5	21,78	32 960	1 513
C_6H_{14}	508	29,7	367,6	21,49	32 750	1 524
C_7H_{16}	540,2	27	428	21,31	32 800	1 533
C_8H_{18}	569,4	24,7	490,8	21,29	32 720	1 537
C_9H_{20}	595,3	22,9	552,6	21,25	32 780	1 542
$C_{10}H_{22}$	618,3	21,3	618,3	21,25	32 850	1 545

Valeur moyenne de P : 32 800; erreur minimale : 1/100.

Ainsi quand la chaîne s'allonge, $p_c V_c^{2/3}$ tend rapidement vers la limite : $P/L_1 = L_2 \sim 1547$ et $T_c/V_c^{1/3}$ vers $1547/21,2 = 73$.

Les densités critiques des paraffines ne varient que de 2 ou 3/1000e lorsqu'on passe du butane au décane dont les températures critiques varient pourtant de 425 à 620°K; aussi, en première approximation, peut-on écrire que le volume critique molaire V_c, d'une paraffine à n atomes de carbone, a pour expression : $V_c = n v_c + a$, v_c étant le volume très sensiblement constant qu'occupe, à la température critique, le groupement CH_2 dans un hydrocarbure saturé de poids moléculaire moyen.

Dans ces conditions, lorsque n croît, $T_c/V_c^{1/3}$ tend vers $T_c/n^{1/3} v_c^{1/3}$ et $T_c/n^{1/3}$ vers $73\, v_c^{1/3}$, valeur pratiquement constante, voisine de 288 ([4]). Effectivement, les températures critiques calculées à partir de la relation

$$(1) \qquad \log\left(288,7 - \frac{T_c}{n^{\frac{1}{3}}}\right) = 2,02 - 0,176n$$

se confondent avec les valeurs expérimentales (tableau II).

TABLEAU II.

	Carbures								
	C_2.	C_3.	C_4.	C_5.	C_6.	C_7.	C_8.	C_9.	C_{10}.
T_c expérimentales	305	369	425,2	470,4	507,8	540	569,4	595	618
	↓	↓	↓		↓	↓			↓
	305,5	371	426		508,1	540,5			620
T_c calculées	305,3	371,5	425,4	470,1	507,9	540,5	569,2	595	618

Nous avons vu que si n croît, $p_c V_c^{2/3}$ tend vers la limite : $P/L_1 = 1547$. En posant $p_c V_c^{2/3} = p_c n^{2/3} v_c^{2/3}$ et en tenant compte de la remarque précédente au sujet de v_c, on conclut que le produit $p_c n^{2/3}$ tend vers la limite 98,8 facilement calculable à partir des données précédentes.

On retrouve, en effet, les valeurs des pressions critiques expérimentales, en appliquant la relation

$$(2) \qquad \log\left(98,8 - p_c n^{\frac{2}{3}}\right) = 2,16137 - 0,369n.$$

TABLEAU III.

	Hydrocarbures							
	C_3.	C_4.	C_5.	C_6.	C_7.	C_8.	C_9.	C_{10}.
p_c expérimentales.....	41	36	33	29,6	26,8	24,6	?	20,1
	↓	↓	↓	↓	↓	↓		↓
	43	37,5	33,5	29,9	27	24,7		20,3
p_c calculées..........	41,8	37.1	33	29,6	26,9	24,65	-	21,2

Une relation analogue à (1)

$$\log\left(235 - \frac{T_c}{n^{\frac{1}{3}}}\right) = \log 99,4 - 0,05587n$$

permet de calculer, à quelques centièmes de degré près, les températures d'ébullition, sous pression normale, des paraffines à nombre d'atomes de carbone égal ou supérieur à 8. Il semble donc que, dans le cas des chaînes longues, c'est-à-dire dans le cas où l'influence des groupements CH_3 terminaux diminue et où l'on tend vers un ensemble homogène de groupes CH_2, ces températures caractéristiques sont proportionnelles à la racine cubique de la masse molaire.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) MERCKEL, *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, 40, 1937, p. 164.

(2) KARAPET'YANS, *Zh. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 10, 1956, p. 30.

(3) WILSON et BAHLKE, *Ind. Eng. Chem.*, 16, 1924, p. 115-122.

(4) Lorsqu'on passe d'un hydrocarbure en C_n au carbure en C_{n+1}, le volume molaire critique croît de 61,6 cm³ environ et $v_c^{1/3} = 3,95$.

(*Collège Scientifique Universitaire, rue de Genève, Limoges.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Catalyse par le polyacrylonitrile pyrolysé.* Note (*) de Mme **Jacqueline Gallard** et M. **Philippe Traynard**, transmise par M. Louis Néel.

Le polyacrylonitrile pyrolysé à 400°C est un semi-conducteur organique qui catalyse la décomposition du protoxyde d'azote à des températures voisines de celles de la catalyse par l'oxyde de nickel.

Les travaux de Topchieff et ses collaborateurs ([1]) ont mis l'accent sur les propriétés semi-conductrices du polyacrylonitrile pyrolysé et, par suite, sur la possibilité d'effets catalytiques de ces produits vis-à-vis des réactions d'oxydoréduction.

Parmi les réactions étudiées par Topchieff (décomposition des alcools, de l'acide formique, de l'hydrazine, hydrogénation de l'éthylène), seule, la décomposition de l'acide formique était catalysée notablement par le polyacrylonitrile pur ou contenant de faibles quantités de sel de cuivre. La réaction était orientée préférentiellement vers la déshydrogénation.

Un certain nombre de catalyseurs minéraux, semi-conducteurs, ont été classés par Schwab par ordre d'activité décroissante vis-à-vis de la réaction de décomposition du protoxyde d'azote, choisie souvent comme type de réaction d'oxydoréduction catalytique; il était donc intéressant d'étudier le comportement de ce nouveau catalyseur vis-à-vis de cette réaction ([3]) et de le situer ainsi dans la classification de Schwab qui montre que les semi-conducteurs de type p sont meilleurs catalyseurs que les semi-conducteurs de type n.

Résultats expérimentaux. — Le polyacrylonitrile de départ se présentait sous deux formes : soit en fils de diamètre 20 μ, soit en poudre dont la densité est voisine de 1,15. La masse moléculaire est comprise entre 20 000 et 60 000 g/mole avec un poids moyen de 50 000 g/mole.

Pyrolysés à 400°C, selon un processus délicat, les polyacrylonitriles en fils deviennent noirs et les poudres prennent une couleur brun rouge foncé; ainsi traités, ces produits ne sont plus inflammables et présentent une bonne stabilité à la chaleur. Ils acquièrent des propriétés semi-conductrices et donnent un signal de résonance paramagnétique électronique correspondant à environ 10^{18} centres par gramme ([4]); en outre, ils décomposent aisément l'eau oxygénée.

La poudre accusait une surface de 18 m²/g (rayon moyen des grains supposés sphériques de 0,1 μ). Cette mesure a été faite par la méthode de Brunauer, Emmett et Taylor d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide.

Pour étudier la décomposition du protoxyde d'azote, nous avons utilisé la méthode statique et suivi les variations de pression correspondant à l'accroissement du nombre de molécules par suite de la réaction. La température pouvait se régler entre 150 et 350°C et pour tous nos essais, la pression initiale du protoxyde d'azote était égale à la pression atmosphérique.

Nous avons comparé l'activité de nos polyacrylonitriles à une série d'autres catalyseurs que nous avons étudiés dans les mêmes conditions expérimentales.

Sur le tableau suivant sont indiqués les principaux résultats. Nous avons d'une part, comparé l'activité catalytique de différents oxydes en rapportant cette activité à l'unité de poids du catalyseur et pour l'oxyde de nickel, le plus actif, nous avons comparé l'activité du polyacrylonitrile à celle de l'oxyde en rapportant cette fois l'activité à l'unité de surface du catalyseur. L'étude cinétique complète de la réaction est en cours ainsi que des études approfondies sur les propriétés physiques de ces solides (résonance électronique, conductibilité, barrière de potentiel), et physico-chimiques de la surface (structure, texture). Nous pensons qu'il est important de souligner que des catalyseurs semi-conducteurs organiques à longues chaînes conjuguées peuvent être des masses de contact comparables aux catalyseurs minéraux classiques.

Catalyseur.	Surface (m^2/g).	Température de réaction (°C).	Activité catalytique par gramme catalyseur (unités arbitraires).	Activité catalytique par unité de surface (unités arbitraires).
NiO semi-conducteur *p*	5,7 ± 0,4	320	200	33
		250	90	15
Polyacrylonitrile en poudre brun rouge	19 ± 1	320	160	8,5
		250	80	4
» en fil	–	320	110	–
Charbon actif	–	320	60	–
Polyacrylonitrile poudre noire	8,2 ± 0,5	320	58	–
Ge + traces As semi-conducteur *n*	–	320	6	–
Al_2O_3	–	320	3	–
ZnO semi-conducteur *n*	–	320	2	–

Nous ne pouvons pas, dès à présent, partager les vues de Topchieff sur la plus grande sélectivité de ces catalyseurs, car nous avons montré récemment qu'ils sont aussi actifs vis-à-vis de réactions d'isomérisation; remarquons, de plus, que les polyacrylonitriles obtenus par Topchieff et ses collaborateurs avaient une surface comprise entre 0,04 et 0,02 m^2/g, soit 100 fois plus faible que celle des nôtres, et que peut-être les réactions étudiées par ces auteurs telles que, par exemple, l'hydrogénation de l'éthylène, pourraient être mises en évidence avec des catalyseurs de surface supérieure.

Il apparaît donc intéressant d'étudier cette nouvelle classe de catalyseurs. Il est pour cela nécessaire de trouver d'autres catalyseurs organiques, de faire l'inventaire des réactions catalysées par ces produits, tout en s'efforçant, par des études appropriées de cinétique et de physique du solide, de mettre à jour leur mécanisme d'action.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) E. C. DOKOUKINA, C. ROGINSKII, M. SAKAROV, A. TOPCHIEFF, M. A. GEIDERIX, B. DAVIDOV et A. KRENTZEL, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 137, 1961, p. 893.

(2) G. M. SCHWAB, *Advances in Catalysis*, 7, 1955.

(3) K. HAUFFE, *Advances in Catalysis*, 7, 1955.

(4) NECHTSCHEIM (sous presse).

(Laboratoire de l'Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la comparaison de deux types d'électrodes à goutte de mercure.* Note (*) de M. **Jean Bourzeix**, Mme **Jane Robert** et M. **Loïk Viet**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons utilisé le courant alternatif pour étudier la décharge polarographique du cadmium sur deux électrodes à goutte de mercure, l'une constamment renouvelée du type Heyrovsky, l'autre pendante du type Kemula. Nous les désignerons ici respectivement par les lettres H et K.

On fait passer un courant alternatif de faible amplitude $i_\sim$ entre l'une de ces électrodes, H ou K selon les expériences, et une contre-électrode de platine de 8 cm² de surface, pour mesurer l'impédance $Z = R - (j/C\omega)$ de la cellule. On peut considérer que Z représente l'impédance de la goutte et d'un très faible volume de l'électrolyte à son voisinage immédiat.

Avec l'électrode H nous nous sommes limités ici à la mesure du module de Z, tandis qu'avec l'électrode K nous avons séparé ses composantes réelle et imaginaire. La précision atteint 3 à 5 % de 20 000 à 30 Hz. Au potentiel de demi-palier $E_{1/2}$, $|Z|$ présente un minimum d'autant plus accentué que la concentration de l'ion réduit est plus forte et la fréquence du courant $\omega/2\pi$ plus basse. Ce minimum n'apparaît qu'en dessous d'une certaine fréquence, égale à 1 000 Hz environ avec l'électrode H, pour l'ion Cd^{++} à la concentration 5.10^{-4} N, en milieu KCl 0,1 N. Avec l'électrode K, dans les mêmes conditions, le minimum de $|Z|$ se conserve jusqu'à 5 000 Hz et celui de $1/C\omega$ jusqu'à 25 000 Hz. On sait depuis D. C. Grahame [1] que cette variation de $|Z|$ et de $1/C\omega$ est due à un impédance faradique Z_f, considérée en parallèle sur la capacité de la double couche.

Pour calculer Z_f nous nous sommes attachés à la détermination de l'impédance Z_0 en absence de décharge. Avec l'électrode H nous avons constaté, comme pour certaines électrodes solides [2], que Z_0^2 est une fonction linéaire en $1/\omega^2$, pouvant effectivement se mettre sous la forme

$$Z_0^2 = R_e^2 + \frac{1}{C_d^2\omega^2},$$

où R_e est la résistance de l'électrolyte et C_d une capacité dont la résistance de fuite est très grande [[3], [4]].

En portant Z_0 et C_d en fonction du potentiel E (électrode de référence au calomel saturé), on observe deux paliers, l'un vers — 0,3 V, le second plus accentué vers — 1,3 V (*fig.* 1), ce qui confirme les résultats obtenus par la mesure directe de la capacité de l'électrode H [5].

Avec l'électrode K, la relation linéaire entre Z_0^2 et $1/\omega^2$ n'est pas vérifiée. Les composantes réelle et imaginaire de Z_0 sont des fonctions croissantes de $\omega^{-1/2}$, ce qui nous conduit à admettre la présence d'une capacité de polarisation et d'une résistance distincte de celle de l'électrolyte. C_d présente

un minimum très aplati vers — 0,65 V (*fig.* 1). Le calcul des composantes R_f et $1/C_f\omega$ de Z_f est possible et permet d'obtenir la constante de vitesse de la décharge, à condition que le courant alternatif n'influence pas la caractéristique courant-tension. Avec une électrode H, la mesure précise des composantes de Z est très délicate et ce calcul devient aléatoire.

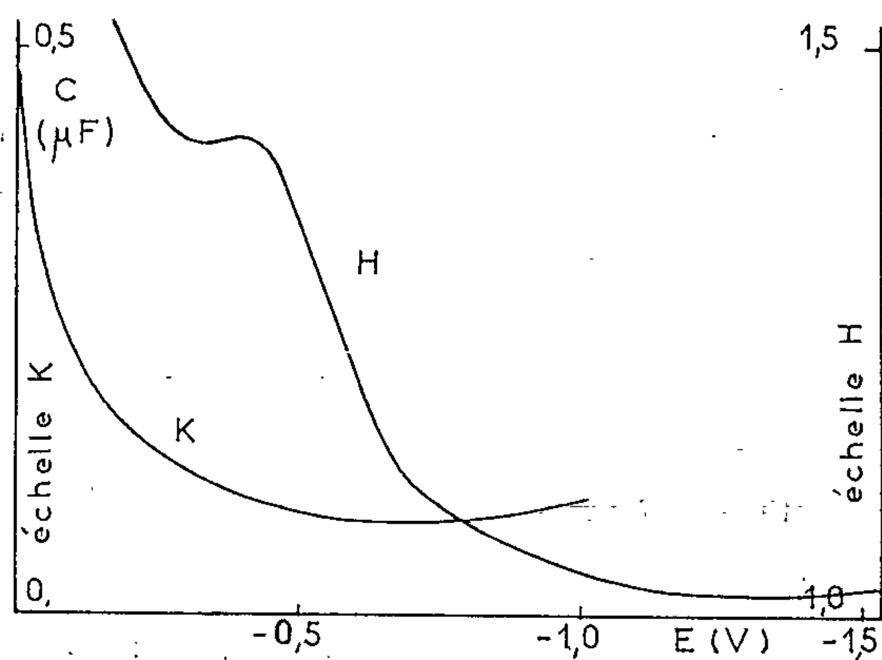


Fig. 1.

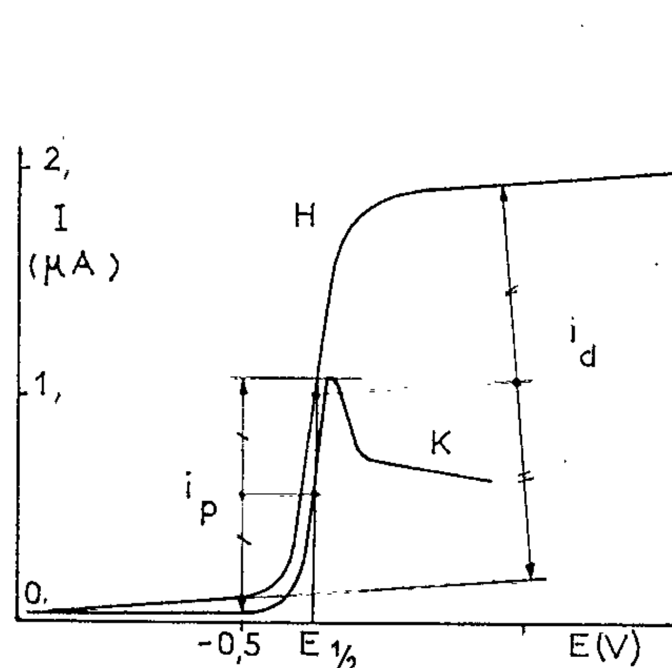


Fig. 2.

Fig. 1. — Capacité de la double couche. KCl 0,1 N (azote); 25°C.

Fig. 2. — Courbes courant-tension. $CdSO_4$, 5.10^{-4} N; KCl, 0,1 N (azote); 0,4 V/mn.

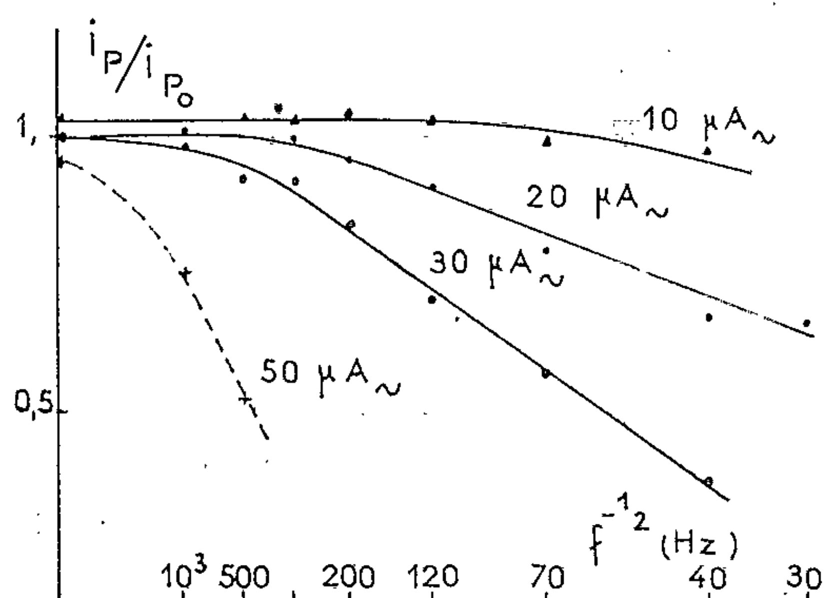


Fig. 3.

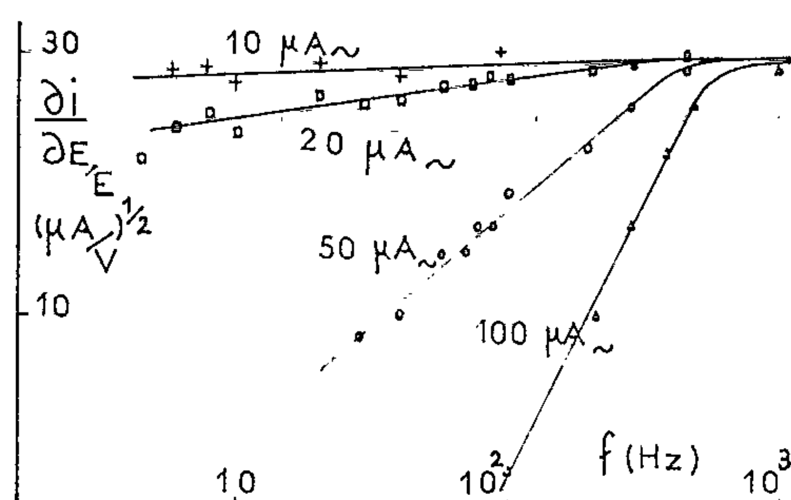


Fig. 4.

Fig. 3. — Électrode K. $CdSO_4$, 5.10^{-4} N; KCl, 0,1 N (azote); $i_{p_0} = 0{,}9$ μA; 0,2 V/mn.

Fig. 4. — Électrode H. $CdSO_4$, 5.10^{-4} N; KCl, 0,1 N (azote); 0,4 V/mn.

Il est bien connu qu'en absence de tout courant alternatif, on observe avec l'électrode H, quelle que soit la vitesse de polarisation v un courant limite de diffusion i_d. Avec l'électrode K, celui-ci n'existe qu'aux très faibles vitesses v. Autrement, le courant présente un maximum i_{p_0} (*fig.* 2), dont la valeur est une fonction linéaire de $v^{1/2}$ et de la concentration des ions réduits.

En présence d'un courant alternatif d'amplitude $i_\sim$, nous avons constaté avec les deux électrodes, que le potentiel $E_{1/2}$ est indépendant de l'ampli-

tude et de la fréquence du courant superposé (de 1 à 100 μA et de 3 à 10 000 Hz). Nous avons vérifié que i_d est aussi indépendant de ces paramètres ([6]). Nous avons par contre remarqué que i_p varie avec l'un et l'autre, comme le montre la représentation, en fonction de la fréquence pour différentes amplitudes $i_{\sim}$ du rapport i_p/i_{p_0}, i_p et i_{p_0} étant les valeurs du courant maximal de diffusion en présence et en absence de signal alternatif (*fig.* 3).

Si l'amplitude $i_{\sim}$ ne dépasse pas 30 μA pour un courant i_{p_0} de 1 μA environ, et si la fréquence est supérieure à 70 Hz, on n'observe avec l'électrode K, aucune variation de la pente $\partial i/\partial E$ de la courbe courant-tension au potentiel de demi-palier ([4]). Par contre avec l'électrode H, bien que i_d soit constant, $\partial i/\partial E$ diminue d'autant plus que la fréquence du courant est plus faible et le rapport $i_{\sim}/i_d$ plus grand ([3]) (*fig.* 4). On en déduit que l'équation caractéristique,

$$E = E_{\frac{1}{2}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}$$

n'est plus vérifiée. Nous avons trouvé cependant, même pour de fortes amplitudes ($i_{\sim} = 50$ μA) que la relation entre E et ln $i/(i_d - i)$ reste linéaire. La pente de la droite représentant cette fonction s'écarte de la valeur théorique $m = RT/nF$ et croît rapidement quand la fréquence diminue ou quand l'amplitude $i_{\sim}$ augmente. Le tableau suivant illustre cette variation en fonction de la fréquence (Cd SO_4, N/900; KCl, 0,1 N) ($i_{\sim} = 50$ μA).

f (Hz)	500	300	150	80	40	10
$\frac{\Delta m}{m}$ (%)	5,4	23	28	54	79	118

La comparaison des courbes courant-tension indique que le processus de transfert sur l'électrode H est perturbé par le courant alternatif sans que le courant de diffusion le soit. Avec l'électrode K, celui-ci est au contraire modifié en premier. Cette étude nous montre qu'il est possible de choisir l'amplitude et la fréquence du courant alternatif servant à la mesure des composantes de Z, de façon qu'aucun des deux processus ne soit influencé. On peut alors utiliser cette impédance à l'étude de la cinétique de la réaction.

(*) Séance du 7 mai 1962.

([1]) D. C. GRAHAME, *J. Electr. Soc.*, 99, n° 12, 1952, p. 370-C.

([2]) I. EPELBOIN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 950.

([3]) L. VIET, *Thèse*, Paris, 1958 (*Publ. techn. Min. Air*, 1962).

([4]) J. BOURZEIX, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.

([5]) M. PROSKURNIN et A. FRUMKIN, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 110.

([6]) M. FOURNIER-BOURRELIER, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1952.

(*C. N. R. S., Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne*
et *Laboratoire de Chimie physique, École de Physique et Chimie.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Variation de la résistivité idéale à l'état massif de l'aluminium de zone fondue entre les températures de* 14 *et* 20,4°K. Note (*) de MM. **Frédéric Montariol** et **Robert Reich**, présentée par M. Georges Chaudron.

A partir des mesures de la résistance de fils de différents diamètres les auteurs ont déterminé la résistivité idéale à l'état massif d'un échantillon d'aluminium de zone fondue entre 14 et 20,4°K. Ils ont établi que la résistivité de cet aluminium varie entre ces deux températures selon la loi $\rho_{\infty} = 1,17.10^{-10} + 9,05.10^{-15}\,T^{3,7}\,\Omega$.cm.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié la variation de la résistivité de fils d'aluminium de différentes puretés en fonction du diamètre des échantillons; en particulier dans le cas de l'aluminium de zone fondue le plus pur, désigné par le symbole ZF 1, les mesures ont été effectuées à 4,2°K et aux températures comprises entre 14 et 20,4°K.

Si nous reportons sur la figure 1 la courbe (*a*) représentant la variation de la résistivité ρ_r à 4,2°K en fonction de l'inverse du diamètre d de cet aluminium, son intersection A avec l'axe des ordonnées définit la résistivité résiduelle du métal à l'état massif $\rho_{r\infty}$. Nous avons choisi la résistivité à 4,2°K comme résistivité résiduelle car sa valeur n'est que de 2 % supérieure à celle mesurée à 2,2°K pour un fil de gros diamètre.

La courbe (*b*) exprimant la variation de la résistivité ρ_T du même métal à la température de T°K coupe l'axe des ordonnées en un point B tel que la différence (OB — OA) définit la contribution à la résistivité due à l'agitation thermique, c'est-à-dire la résistivité idéale d'un milieu aux dimensions infinies que nous appellerons résistivité idéale à l'état massif $\rho_{i\infty}$. Comme les points de la courbe (*a*) semblent s'aligner le long d'une droite, on peut admettre que la résistivité ρ_r obéit à la loi de Nordheim [2]

$$\rho_r = \rho_{r\infty} + \alpha \frac{\rho_{r\infty} l}{d},$$

le second terme représentant l'excès de résistivité dû aux chocs des électrons sur les parois (l est le libre parcours moyen électronique, α une constante).

De même, par les points expérimentaux représentant les résistivités ρ_T à T°K (20,4°K par exemple) pour les différents diamètres, on peut faire passer une droite (*b*) qui se révèle n'être pas parallèle à la droite (*a*), alors que l'hypothèse de la constance du produit $\rho_{\infty} l$ exigerait le parallélisme des droites (*a*) et (*b*). L'écart par excès de la résistivité mesuré à 20,4°K par rapport à la somme de la résistivité résiduelle ρ_r et de la résistivité idéale à l'état massif $\rho_{i\infty}$ s'accroît au fur et à mesure que le diamètre de l'échantillon diminue.

Cet excès peut être attribué, comme le suggère Olsen ([3]), à un accroissement de la résistivité idéale dû à ce que les chocs électron-phonon, qui produisent des déviations d'angle faible, jouent un rôle plus important pour amener les trajectoires des électrons à couper les parois dans les échantillons minces que dans les échantillons épais.

Cet écart peut s'expliquer aussi en supposant que la diffusion des électrons sur les parois n'est pas toujours inélastique comme nous l'avions

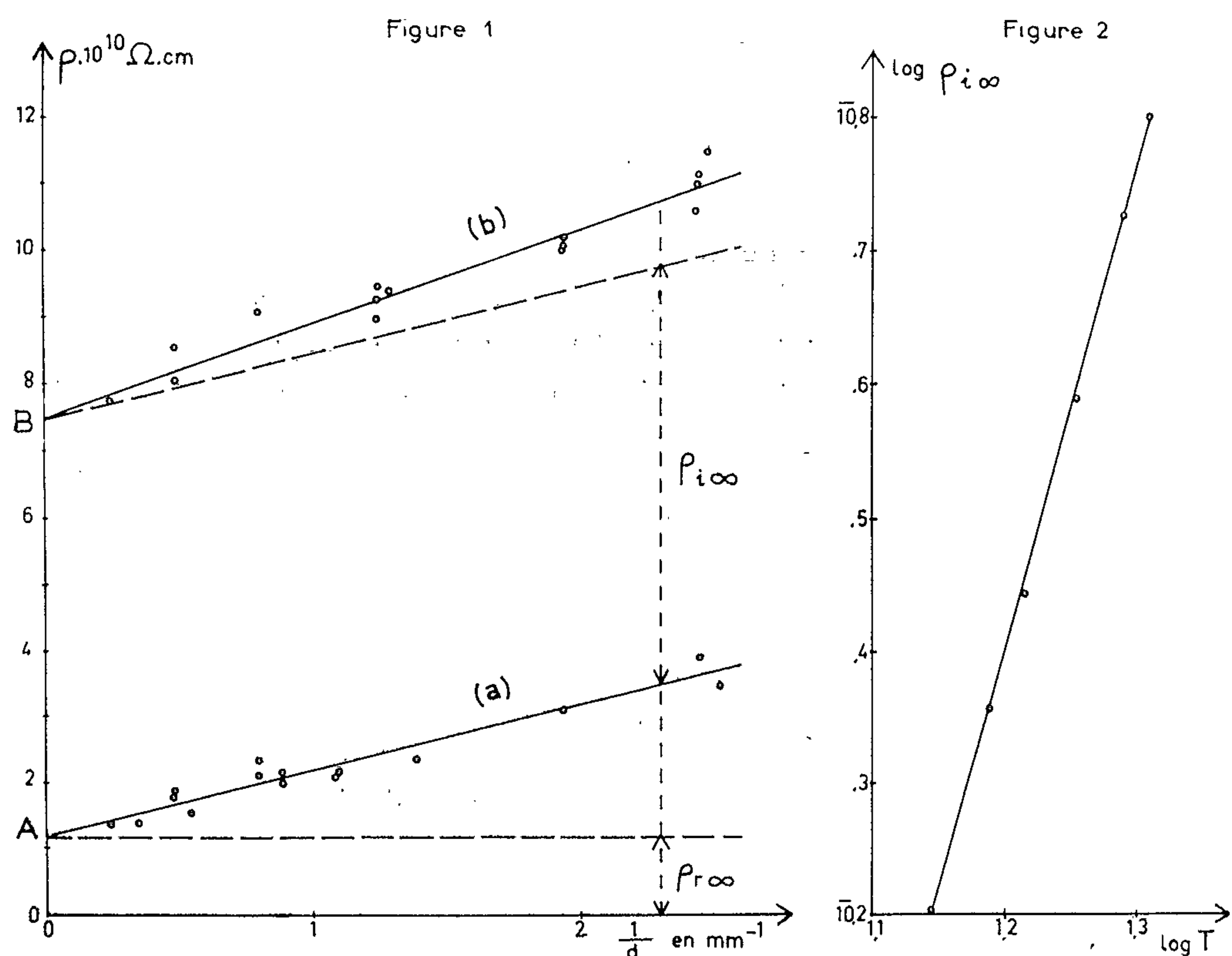


Fig. 1. — Résistivité de l'aluminium de zone fondue en fonction de l'inverse du diamètre des échantillons :
Courbe (*a*) : mesures à 4,2°K; Courbes (*b*) : mesures à 20,4°K.

Fig. 2. — Variation du logarithme de la résistivité idéale à l'état massif de l'échantillon d'aluminium de zone fondue en fonction du logarithme de la température absolue.

admis et donc que le coefficient α de la formule de Nordheim n'est pas une constante lorsque change la température.

De plus, pour les diamètres les plus faibles, on se trouve dans un domaine où des lois plus compliquées de variation de la résistivité en fonction de l'inverse du diamètre, telles que celles de Mac Donald ([4]) et de Dingle ([5]), qui font intervenir des termes du second ou du troisième degré en l/d, sont seules valables, ce qui exclut qu'on puisse passer de la courbe de

résistivité à 4,2°K à celle correspondant à une température supérieure par une simple translation de module $\rho_{i\infty}$.

Nous avons tracé les courbes $\rho_T = f(1/d)$ pour des températures comprises entre 14 et 20,4°K à partir de mesures de résistivité correspondant à quatre diamètres différents (0,41, 0,80, 1,25 et 4 mm). L'intersection de ces courbes avec l'axe des ordonnées nous a permis, en soustrayant $\rho_{r\infty}$, d'obtenir la valeur de la résistivité idéale à l'état massif aux différentes températures :

Température T (°K)..........	14	15,5	16,5	18	19,5	20,4
$\rho_{i\infty}.10^{10}\Omega$.cm................	1,58	2,28	2,79	3,90	5,34	6,31

Pour vérifier si la variation de la résistivité idéale $\rho_{i\infty}$ entre 14 et 20,4°K était une fonction de la puissance $n^{\text{ième}}$ de la température absolue, nous avons tracé la courbe $\log \rho_{i\infty} = f(\log T)$ (*fig.* 2). Celle-ci étant une droite de pente $n = 3,7$, la résistivité idéale à l'état massif est de la forme $\rho_{i\infty} = AT^{3,7}$ avec $A = 9,05.10^{-15}$ si $\rho_{i\infty}$ est exprimé en ohms-centimètres. Entre 14 et 20,4°K la résistivité à l'état massif de l'échantillon d'aluminium considéré, somme des résistivités résiduelle $\rho_{r\infty}$ et idéale $\rho_{i\infty}$, peut donc être représentée par la formule

$$\rho_\infty = 1,17.10^{-10} + 9,05.10^{-15}T^{3,7}\Omega.\text{cm}.$$

Le rapport de la résistivité à T°K à la résistivité à la température ambiante peut s'écrire

$$\frac{\rho_T}{\rho_{293^\circ K}} = 44,3.10^{-6} + 0,34.10^{-8}T^{3,7}$$

car $\rho_{293^\circ K}$ est égale à $2,64.10^{-6}\Omega$.cm.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) F. MONTARIOL et R. REICH, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3357.

(2) L. NORDHEIM, *Act. scient. et indust.*, n° 131, Hermann, Paris, 1934.

(3) J. L. OLSEN, *Helv. Phys. Acta*, 31, 1958, p. 713.

(4) D. K. C. MAC DONALD et K. SARGINSON, *Proc. Roy. Soc.*, A 203, 1950, p. 223.

(5) R. B. DINGLE, *Proc. Roy. Soc.*, A 201, 1950, p. 545.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude expérimentale des conditions de nitruration du magnésium aux températures inférieures au point de fusion du métal.* Note (*) de M. **Pierre Belin**, présentée par M. Georges Chaudron.

La nitruration du magnésium ne peut se produire que si le film superficiel d'oxyde recouvrant le métal est dépourvu de tout caractère protecteur ou éliminé par un traitement thermique convenable.

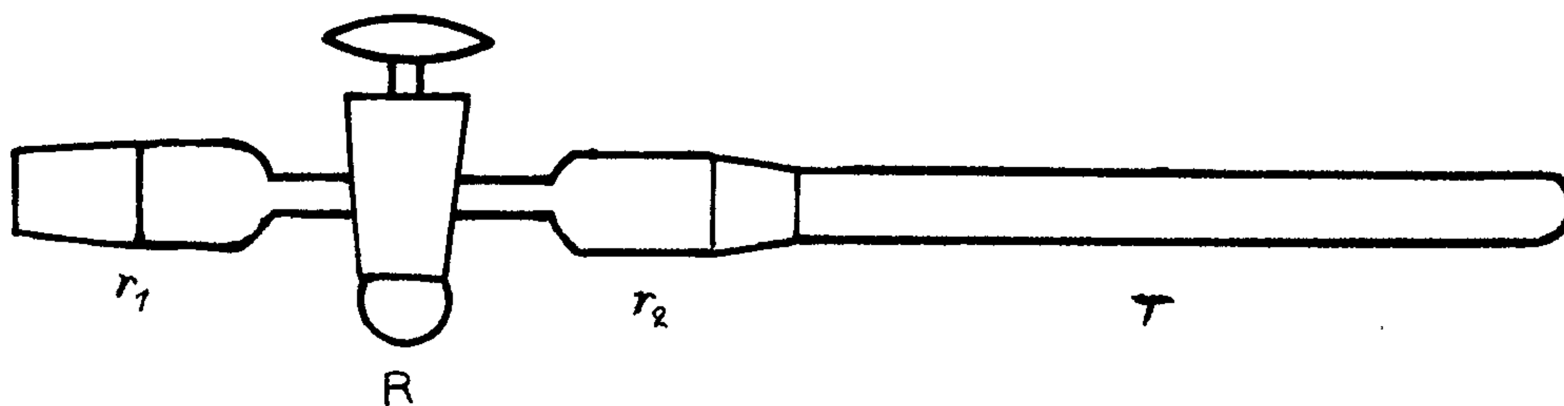
A la suite des travaux de Matignon et Lassieur ([1]), il a été admis pendant longtemps que la nitruration du magnésium ne pouvait se produire qu'aux températures supérieures au point de fusion du métal. Cependant, en chauffant des plaquettes de magnésium dans un courant d'azote, H. Terem ([2]) observa la formation superficielle d'un produit jaune ayant l'aspect du nitrure de magnésium, à des températures comprises entre 400 et 500°C. Les recherches effectuées depuis ont consisté également en des essais de corrosion sèche d'échantillons lamellaires, le but essentiel étant la détermination de la loi d'évolution chronométrique de la réaction et des paramètres cinétiques qui en sont déduits ([3]), mais les résultats sont loin d'être concordants. La température minimale de nitruration n'a pas, d'autre part, été exactement déterminée. On peut noter toutefois qu'au cours de ces travaux, les conditions expérimentales n'ont pas été toujours rigoureusement identiques : si le degré de pureté du métal a toujours été d'au moins 99,5 % en magnésium, par contre les procédés de préparation et de purification de l'azote ont été diversement choisis et surtout il semble qu'on n'ait pas attaché une importance suffisante à la préparation de l'état de surface. Aussi, avant toute étude cinétique, nous nous sommes proposé de rechercher quelle pouvait être l'influence de ces facteurs sur la nitruration du magnésium aux températures inférieures à son point de fusion.

Nous avons disposé d'échantillons découpés dans des feuilles de magnésium nucléaire; ils ont été soumis à l'action de l'azote dans un appareil destiné à l'étude des systèmes hétérogènes du type $A_{solide} + B_{gaz} = C_{solide}$. En général, l'évolution de la réaction a été suivie par la méthode de pesée continue, les variations de masse de l'échantillon étant détectées par un ressort en silice comme lors de nos recherches sur l'oxydation du fer ([4]); dans d'autres cas, nous avons eu recours à la méthode volumique, utilisant un dispositif manométrique à phtalate de butyle.

A la fin de chaque expérience, nous avons vérifié les résultats obtenus en dosant chimiquement le nitrure formé. Pour que cette détermination ait une signification physique, il est indispensable d'éviter tout contact de l'échantillon corrodé avec l'air atmosphérique dont la teneur en vapeur d'eau est suffisante pour décomposer même très partiellement le nitrure de magnésium. Aussi, le tube laboratoire T a été relié au reste de l'appareil

par un robinet à vide R à voie de 10, auquel ont été soudés deux rodages r_1 et r_2. Après trempe de l'échantillon, on ferme R, on sépare l'ensemble R-tube T du rodage r_1 et on l'adapte ensuite sur un autre dispositif prévu pour effectuer la transformation du nitrure en ammoniac directement dans le tube T, le gaz étant ensuite entraîné en vue d'un dosage. Ce montage peut être utilisé aussi bien en technique volumique qu'en technique micrograviméfrique : dans ce dernier cas, il se trouve en position verticale et, pendant la durée de l'expérience, le fil de suspension de l'échantillon passe par la voie du robinet maintenu ouvert. A la fin de chaque essai, cette fibre se trouve sectionnée lorsqu'on ferme R et la plaquette reste isolée dans le tube T.

Un tel dispositif s'est révélé particulièrement utile pour étudier l'influence de traces d'oxygène contenues dans l'azote sec. Pour des teneurs voisines de 1 %, l'oxygène se fixe seul sur l'échantillon aux températures inférieures à 500°C, tandis qu'aux températures plus élevées, le nitrure et l'oxyde



apparaissent en même temps. Ces résultats ne dépendent absolument pas du mode de préparation de l'état de surface de l'échantillon.

Par contre, en opérant dans une atmosphère d'azote pur, obtenu après passage d'un courant issu d'un cylindre de gaz comprimé, successivement sur du cuivre chauffé au rouge, puis sur des colonnes de chaux sodée et d'anhydride phosphorique, enfin par un piège à azote liquide, l'influence de l'état de surface devient primordiale. Avec des échantillons traités par polissage chimique au nital (solution alcoolique à 8 % d'acide nitrique), la nitruration ne s'établit qu'aux températures supérieures à 520°C. Si après polissage mécanique, les échantillons sont dégazés sous vide, où l'on provoque également une évaporation du métal selon la technique préconisée et mise au point par Gregg et Jepson ([5]), on constate que la fixation d'azote a lieu dès 400°C; jusqu'à 500°C, il se forme des films minces.

Les conditions de nitruration du magnésium semblent donc liées à l'état de surface du métal et à la teneur en oxygène de l'azote sec. Or, il a été établi que les films d'oxyde recouvrant superficiellement le magnésium n'étaient protecteurs qu'aux températures inférieures à 500°C et perdaient ce caractère aux températures plus élevées ([6]). Après polissage chimique, ce film est suffisamment stable pour ne pas être altéré au cours du chauffage dans l'azote en dessous de 500°C; par contre, un traitement thermique

sous vide a pour effet d'éliminer toute pellicule présente à la surface du métal, dont la réactivité se trouve ainsi accrue. Les conditions de nitruration se trouvent donc expliquées.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) MATIGNON et LASSIEUR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11, 1912, p. 262.
(2) H. TEREM, *Rev. Fac. Sc. Univ. Istanbul*, 16 A, 1951, p. 81.
(3) P. STAPITHANONDA et J. L. MARGRAVE, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1628; I. G. MURGULUSCU et D. CISMARU, *Acad. Rep. pop. roumaine, Revue de Chimie*, 3, 1958, p. 2.
(4) P. BELIN, *Corrosion et anticorrosion*, 7, 1959, p. 384.
(5) S. J. GREGG et W. B. JEPSON, *J. Inst. Metals*, 87, 1959, p. 187.
(6) M. L. BOUSSION, L. GRALL et R. CAILLAT, *Rev. Metall.*, 54, 1957, p. 185.

(*Laboratoire de Chimie du Collège Scientifique Universitaire, 2 bis, boulevard Tonnellé, Tours.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la variation avec la température du coefficient de diffusion du polystyrolène dans la décaline.* Note (*) de MM. **Raphael Varoqui** et **Henri Benoit**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié les variations avec la température du coefficient de diffusion de deux polystyrolènes en solution diluée dans la décaline.

Dans un travail récent [1] nous avons montré en étudiant les variations thermiques du coefficient de diffusion de translation brownienne des N-paraffines en solution dans la décaline, que le coefficient de frottement f défini par la loi de Stokes-Einstein $D = kT/f\eta_0$ où η_0 est la viscosité du solvant et T la température absolue, dépendait de la température et des énergies d'interaction solvant-soluté. Il en résulte que la loi de Stokes n'est pas applicable à ce type de molécules. Or pour interpréter les mesures du coefficient de diffusion, on utilise toujours dans le cas de macromolécules la loi de Stokes en calculant f à partir de la statistique des configurations moléculaires. Le coefficient de frottement f pour des macromolécules doit donc être une constante caractéristique d'une dimension moyenne de la molécule.

Le procédé le plus direct pour vérifier la légitimité de ce traitement consiste à étudier les variations thermiques du coefficient de diffusion. Il n'existe que peu de mesures de ce type. Les seules dont nous ayons eu connaissance sont celles de Slonim et Tchmoutov [2] qui ont obtenu des résultats curieux dont l'interprétation exigeait l'intervention d'une modification considérable des dimensions de la molécule en fonction de la température.

Nous n'avons étudié les variations thermiques de D pour deux polystyrolènes de masses en poids $M_w = 5\,000$ et $27\,000$ préparés par polymérisation anionique. Les mesures ont été faites à l'aide d'un appareil permettant d'opérer dans un grand domaine de température [3]. Le solvant utilisé est le décahydronaphtalène; dans ce solvant les variations de D avec la concentration C ($0{,}5\,\% < C < 1{,}5\,\%$) sont faibles et ne dépassent pas le domaine des erreurs expérimentales, qui sont de l'ordre de 4 %. Nous avons donc mesuré D qu'à une seule concentration égale à 1 %.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons résumé les résultats obtenus. La dernière colonne donne les valeurs de la viscosité intrinsèque pour la masse de 27 000.

Sur la figure 1 nous avons tracé $1/D$ en fonction de η_0/kT. Pour les deux produits, les points — si l'on tient compte de la précision des mesures — s'alignent sur une droite qui passe par l'origine. Ceci montre

que le coefficient de frottement f doit être considéré comme constant dans tout l'intervalle de température étudié.

	$M_w = 5\,000$.		$M_w = 27\,000$.		
T (°C).	D.10^6 cm²/s.	$\frac{kT}{D\eta_0}$.10^6 cm.	D.10^6 cm²/s.	$\frac{kT}{D\eta_0}$.10^6 cm.	[η] cm³.g⁻¹.
20...........	-	-	0,209	7,37	14
40...........	0,839	2,83	0,324	7,33	14,6
50...........	1,05	2,78	0,387	7,54	-
60...........	1,16	3,04	0,488	7,24	14,75
70...........	1,43	2,97	0,543	7,78	15,05
80...........	-	-	0,685	7,30	15,1
90...........	1,97	2,99	0,790	7,45	15,35
100...........	2,26	3,07	-	-	15,1

Il faut cependant remarquer que, pour le polymère de masse 5 000, f croît de façon discontinue entre 50 et 60°C. L'existence de cette discontinuité est difficile à affirmer car les écarts sont d'un ordre de grandeur voisin de la précision expérimentale; il est possible cependant qu'elle soit

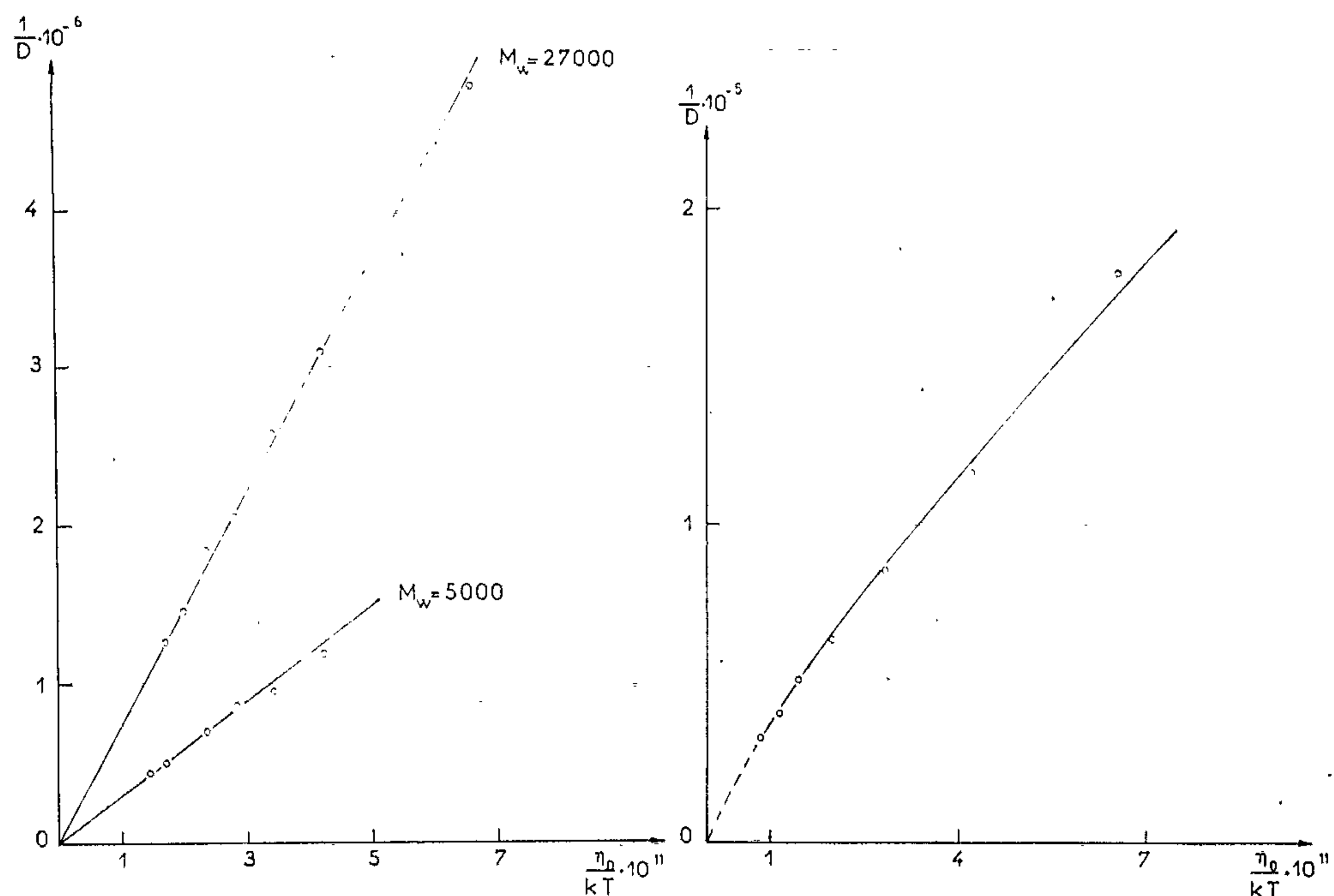


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de 1/D avec η_0/kT pour les deux échantillons de polystyrène.
Fig. 2. — Variation de 1/D avec η_0/kT pour le N-nanone.

analogue à celle mise en évidence par Reiss (¹) dans des mesures de variation du rayon de giration de polystyrènes avec la température.

La constance du coefficient de frottement exige que les dimensions moléculaires ne varient pas avec la température. Or, on sait que suivant

la théorie de Flory, f est lié à l'écart quadratique moyen de la distance entre les extrémités de la chaîne $\overline{L^2}$ par la relation $f = P(\overline{L^2})^{1/2}$ où P est une constante égale à 5,11.

$\overline{L^2}$ dépend de la température par l'intermédiaire du coefficient d'expansion α tel que $\overline{L^2} = \overline{L_0^2}\alpha^2$ où l'indice o est relatif aux dimensions non perturbées de la chaîne. $\overline{L_0^2}$ est pratiquement constant d'après nos résultats expérimentaux; il faut donc supposer que α varie peu avec T. Les mesures de viscosités inscrites dans le tableau I confirment cette hypothèse; en effet, comme $[\eta]$ d'après la théorie de Flory est proportionnel à α^3, alors que D n'est proportionnel qu'à α, la variation de f liée aux variations des dimensions de la chaîne ne doit pas dépasser quelques pour-cent. Ce fait est confirmé par des mesures de diffusion de la lumière sur des solutions de polystyrolène dans le même solvant. Pour une masse de 2.10^6 on a observé un accroissement de α de l'ordre de 10 %; comme α est proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire, il est logique que pour des petites masses les variations de α avec T soient faibles.

On sait que le coefficient de frottement obéit en général de façon satisfaisante à la loi $f = KM^{(1/2)+\varepsilon}$, où K est une constante et une quantité d'autant plus grande que le solvant est meilleur. En appliquant cette loi à nos deux échantillons, on trouve $\varepsilon = 0,04$; cette valeur est d'un ordre de grandeur tout à fait correct si l'on se rappelle que la décaline est un mauvais solvant du polystyrolène.

Enfin, à titre de comparaison sur la figure 2 nous avons tracé $1/D$ en fonction de η_0/kT pour le N-nonane dans la décaline, dans ce cas la représentation n'est plus linéaire et les lois classiques ne s'appliquent plus.

L'ensemble de nos résultats prouve qu'au moins à partir d'une masse égale à 5 000 on peut interpréter les résultats de diffusion de translation du polystyrolène dans la décaline en appliquant la loi de Stokes.

(*) Séance du 7 mai 1962.

[1] R. Varoqui, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
[2] A. Slonim et B. Tchmoutov, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 30, n° 3, 1951, p. 296.
[3] R. Varoqui, M. Jacob, L. Freund et M. Daune, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 161.
[4] C. Reiss et H. Benoit, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 268.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules*, 6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la détermination osmotique de la masse moléculaire de polymères avec une membrane perméable au soluté. Expériences avec la polyvinylpyrrolidone.* Note (*) de Mme **Fanny Boyer-Kawenoki**, présentée par M. Georges Champetier.

Résultats expérimentaux obtenus pour un échantillon de polyvinylpyrrolidone de masse moléculaire 17 600, en opérant avec une membrane pratiquement perméable à la totalité du soluté. Interprétation des résultats expérimentaux.

L'une des méthodes de mesure de la pression osmotique avec une membrane perméable au soluté, méthode que nous avons adoptée dans nos expériences, consiste à étudier l'évolution de la pression osmotique en fonction du temps, jusqu'à l'obtention d'une pression maximale dépendant de la concentration en polymère de la solution étudiée. La pression maximale ainsi mesurée, π_a, (pression apparente) est toujours beaucoup trop faible par rapport à la pression théorique, π_{th} qu'on devrait obtenir avec une membrane imperméable au soluté. Staverman [1] a fait remarquer que l'écart entre la pression apparente et la pression théorique ne provient pas uniquement de la perte de soluté dans le compartiment de la solution, mais aussi et surtout de l'aptitude de la membrane à se laisser traverser. En effet, cet écart se manifeste aussi dans les expériences rapides, au cours desquelles le soluté n'a pas eu le temps de traverser la membrane. En raisonnant d'après la thermodynamique des processus irréversibles, Staverman [1] développe une théorie de la pression osmotique avec une membrane perméable au soluté, qui aboutit à l'expression

$$\pi_a = s\pi_{th},$$

où s est un « coefficient de réflexion » de la membrane qui exprime le rapport des perméabilités pour le soluté et le solvant [2]. Il faut noter que si la théorie de Staverman se vérifie qualitativement par l'expérience, elle est au contraire difficile à vérifier quantitativement.

La présente Note, concernant les expériences faites sur de la polyvinylpyrrolidone ($\overline{M}_n = 17\,600$) dont on peut vérifier le comportement osmotique normal, est consacrée à la comparaison des pressions π_a et π_{th} et à la détermination de la valeur du coefficient s à partir des données expérimentales.

Les mesures de la pression π_a sont faites à 25°C, avec un osmomètre muni d'une membrane perméable de collodion, ayant la forme d'un manchon. Le compartiment intérieur (I) contenant 10 ml de solution aqueuse de polymère est immergé dans 20 ml d'eau se trouvant dans le compartiment II. L'osmomètre rempli à la température de l'expérience est réglé de telle manière que la pression de départ soit nulle. Les expériences ont montré que la pression croît rapidement jusqu'à un maximum π_a où elle

se maintient pendant un certain temps, et décroît lentement si l'on prolonge l'expérience. L'allure des courbes pression-temps est illustrée par la figure 1, où sont représentées quelques courbes prises parmi les 24 expériences

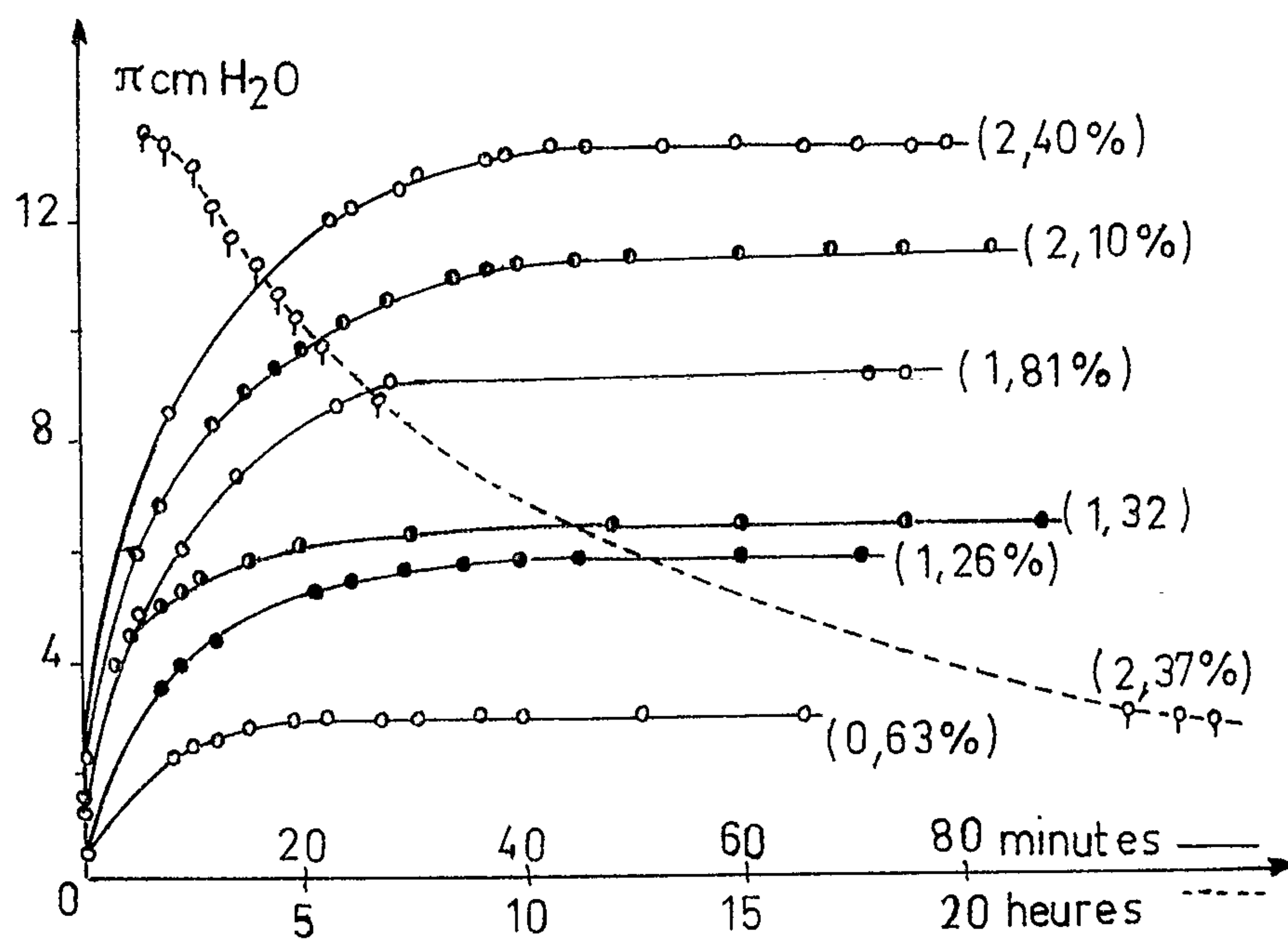


Fig. 1. — Variation de la pression osmotique en fonction du temps.
Trait plein : période croissante et période stationnaire (échelle du temps en minutes).
Pointillé : période décroissante (échelle du temps en heures).

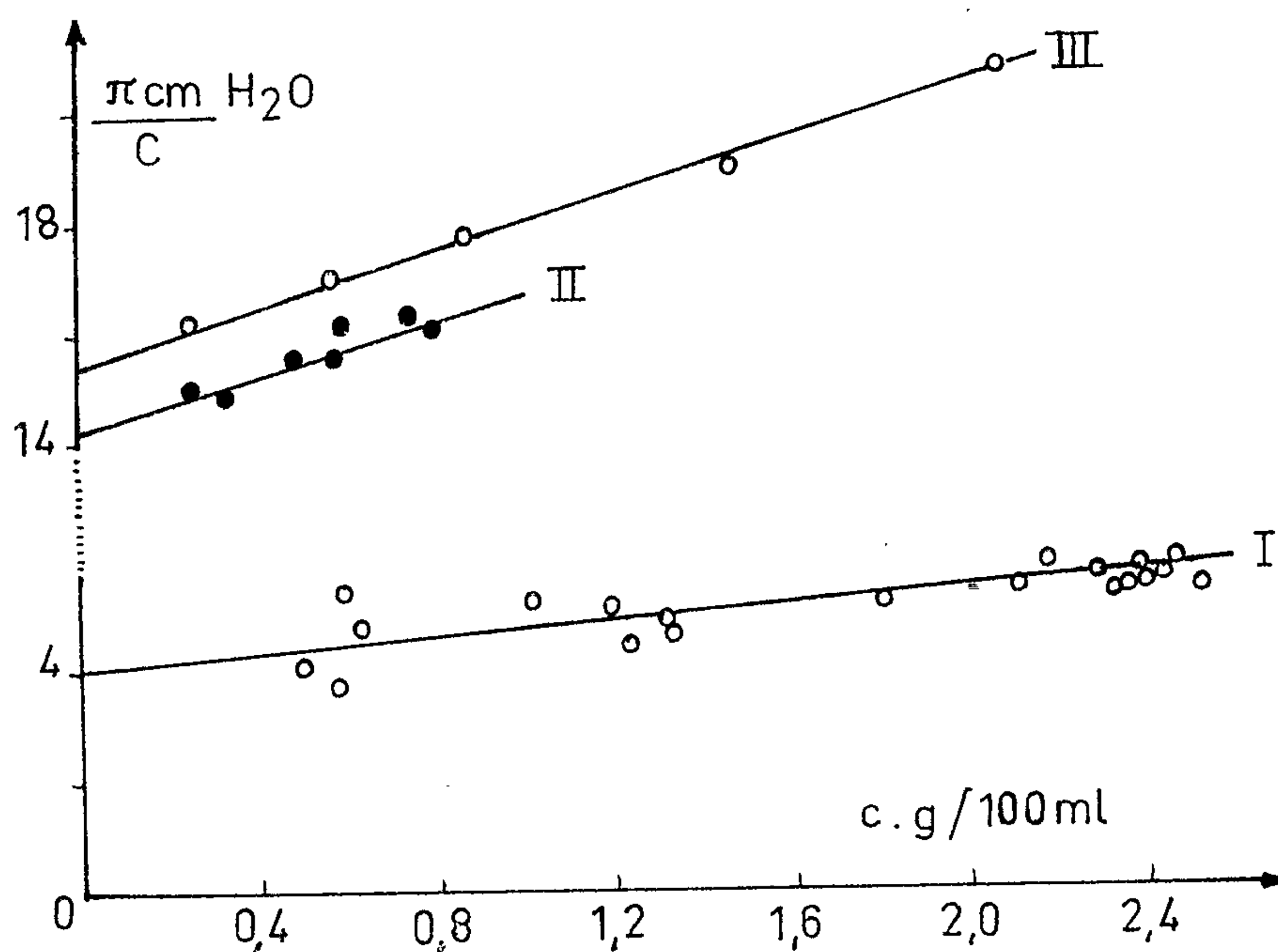


Fig. 2. — Variation de la pression osmotique réduite en fonction de la concentration en polyvinylpyrrolidone.

faites avec des solutions contenant 0,51 à 2,54 % de polymère. Il est à noter que le rapport C_I/C_{II} des concentrations en polymère des deux compartiments se situe entre 15 et 30 pour les expériences arrêtées au bout de 60 à 80 mn environ, lorsque la pression osmotique est au maximum ; ce rapport est de 1,7 lorsque la pression tombe à 0, après 65 h d'expérience. La figure 2 représente les courbes pression réduite-concentration. La courbe I concerne les valeurs de π_a/c obtenues avec la membrane perméable au soluté ; l'extrapolation de cette courbe donne 4 pour valeur limite de $(\pi_a/c)_{c\to 0}$. Cette valeur est beaucoup trop faible en comparaison avec la valeur limite de $\pi/c = 14{,}4$ obtenue pour le même polymère avec une membrane imperméable au soluté (courbe II). La courbe III correspond à $\pi_{th}/c = f(c)$, où π_{th} est calculé à partir de l'expression $\pi_a = s\pi_{th}$, en posant $s = [(C_I - C_{II})/(C_I + C_{II})]_{\pi=0}$ où C_I et C_{II} sont les concentrations dans les compartiments I et II, lorsque la pression π_a tombe à zéro. Numériquement $s = (1{,}7 - 1{,}0)/(1{,}7 + 1{,}0) = 0{,}259$ et $\lim (\pi_{th}/c)_{c\to 0} = 15{,}4$. La masse moléculaire calculée d'après cette donnée est 16 500, ce qui est, aux erreurs d'expériences près, en bon accord avec la masse moléculaire de 17 600 obtenue avec la membrane semi-perméable.

Ainsi, dans les conditions expérimentales précisées, l'expression utilisée pour la détermination du coefficient de réflexion s s'est avérée correcte. Des expériences sont en cours pour vérifier la possibilité de son application dans d'autres conditions expérimentales.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) A. J. STAVERMAN, *Rec. Trav. chim.*, 70, 1951, p. 345.

(2) A. J. STAVERMAN, D. T. F. PALS et CH. A. KRUISSINK, *J. Pol. Sc.*, 23, 1957, p. 57.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du Centre National de la Recherche Scientifique, 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Recherches théoriques sur le déplacement des bandes d'absorption des hydrocarbures conjugués causé par des substituants saturés.* Note (*) de MM. **André Julg** et **Philippe François**, présentée par M. Louis de Broglie.

Parallèlement au problème des molécules insaturées fondamentales, éthylène, butadiène, benzène, etc., les théoriciens ont toujours été intéressés par les problèmes posés par la présence de substituants saturés, méthyle par exemple, sur les atomes porteurs d'électrons π. On sait, en effet que ces substituants provoquent en particulier dans la famille des hydrocarbures éthyléniques et des aromatiques benzénoïdes (hydrocarbures alternants) un effet *bathochrome* en l'absence de déformations dues à l'encombrement des groupes substituants alors que dans les hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes (hydrocarbures non alternants : fulvène, azulène) l'effet est soit *bathochrome*, soit *hypsochrome* selon la position du substituant.

Le problème des molécules insaturées étant en général réduit à celui des seuls électrons π placés dans le champ du squelette σ, c'est-à-dire des noyaux, des électrons des couches internes et des liaisons σ, le traitement des molécules substituées apparaît tout naturellement comme un problème de perturbation, le remplacement d'un hydrogène par le groupement saturé substituant se traduisant par une modification légère et très locale du potentiel créé par le squelette σ sur les électrons π. Cependant cet aspect du problème semble ne pas avoir eu la faveur des théoriciens qui lui ont très tôt préféré, pour les dérivés des hydrocarbures alternants en particulier, l'interprétation moins directe connue sous le nom d'*hyperconjugaison* qui revient à agrandir le système conjugué initial en lui annexant une triple liaison par exemple pour les dérivés méthylés entre le carbone et l'atome fictif H_3 du groupement méthyle.

L'un de nous a déjà eu l'occasion de proposer dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires dans son approximation classique des combinaisons linéaires des orbitales atomiques un procédé fondé sur la perturbation de l'orbitale π de l'atome substitué en modifiant non seulement l'intégrale coulombienne α de cet atome mais aussi les intégrales d'échange β des liaisons aboutissant à celui-ci [1]. Les bons résultats obtenus nous ont incité à transcrire le procédé dans une théorie plus élaborée [2].

Le remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupement saturé se traduit par une modification du squelette C^+ de l'atome substitué. En particulier, les orbitales atomiques entrant dans les liaisons σ sont perturbées c'est-à-dire déformées. Tout se passe donc pour les électrons π comme si l'orbitale $2p$ entrant dans le système insaturé avait une charge effective Z différente à cause de la modification de l'écran formé par les

électrons des fonctions σ. Nous avons adopté une variation de l'effet d'écran de — 0,035, c'est-à-dire pour un atome de carbone initialement neutre au lieu d'utiliser comme charge effective $Z = 3,250$, nous avons pris $Z' = 3,215$. Nous reviendrons plus tard sur le choix de cette valeur.

La petitesse de la modification introduite permet de simplifier le calcul. Pratiquement par rapport à la molécule non substituée, seuls les termes W_p et les intégrales coulombiennes monocentriques (*pp*, *pp*) sont modifiés ([3]). Les termes de cœur restent inchangés.

Nous avons étudié divers dérivés méthylés du butadiène et de l'azulène. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

	Déplacement	
	calculé (eV).	expérimental (eV).
Méthyl-2 butadiène	0,11	0,08
» -1 »	0,16	0,15
Diméthyl-1.4 butadiène	0,20	0,25
» -1.1 »	0,22	
Méthyl-1 azulène	0,14	-0,12
» -2 »	0,04	0,03
» -4 »	0,05	0,04
» -5 »	—0,05	—0,07
» -6 »	0,07	0,03

Les déplacements théoriques ont été calculés à partir des valeurs obtenues précédemment : 5,90 eV pour le butadiène ([2]) et 1,84 eV pour l'azulène ([3]). Les déplacements expérimentaux ont été calculés pour les dérivés du butadiène d'après Woodward ([4]); pour l'azulène, nous avons utilisé le maximum de l'enveloppe de la courbe d'absorption ([3]), adoptant pour l'azulène lui-même 2,15 eV.

La confrontation avec l'expérience semble montrer le bien fondé du procédé et en particulier paraît indiquer que l'introduction de l'hyperconjugaison n'est nullement nécessaire pour rendre compte par la même méthode des effets sur le butadiène et l'azulène, c'est-à-dire probablement sur les deux classes d'hydrocarbures.

(*) Séance du 7 mai 1962.

([1]) A. JULG, *Cours de Chimie théorique*, C. P. R., Aix-en-Provence, 1re éd., 1959; A. JULG et C. FOURNON, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 597; A. JULG et J. F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4001.

([2]) A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.

([3]) A. JULG et PH. FRANÇOIS, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 341.

([4]) R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1123; 64, 1942, p. 72 et 76.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences, Marseille.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude thermodynamique des composés d'addition du trifluorure de bore sur le sulfate de potassium anhydre.* Note (*) de MM. **Pierre Barret** et **André Cointot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'existence des deux composés K_2SO_4, BF_3 et K_2SO_4, $2BF_3$ a pu être établie par analyse radiocristallographique. Les réactions de dissociation thermique de ces corps sont réversibles. Le système étant formé d'un gaz et d'une phase liquide à deux constituants, une méthode nouvelle est proposée pour l'étude de l'équilibre à composition constante. La théorie des solutions semi-régulières rend compte des résultats.

Les réactions d'addition de BF_3 sur les sels minéraux ont fait surtout l'objet d'études qualitatives se bornant à préciser l'existence de combinaisons et leur domaine approximatif de stabilité; c'est le cas pour les composés d'addition de BF_3 sur K_2SO_4 anhydre. P. Baumgarten et H. Hennig (1) ont obtenu K_2SO_4, BF_3 par action directe de BF_3 sur K_2SO_4 pulvérulent entre 200 et 400°C. Ils ont observé une décomposition sous vide du produit d'addition vers 300°C. A 270-280°, ils ont pu fixer 1,64 mole de BF_3 pour une mole de K_2SO_4 et ont admis l'existence de K_2SO_4, $2BF_3$.

1° Nous avons constaté effectivement l'existence de deux composés distincts se caractérisant par des spectres de diffraction X différents qui seront décrits dans une publication plus détaillée.

2° Nous avons observé que dans le domaine de température 200-400°, ces réactions d'addition sont réversibles, les composés K_2SO_4, BF_3 et K_2SO_4, $2BF_3$ étant fondus.

3° En outre, la solubilité de K_2SO_4 dans K_2SO_4, BF_3 fondu nous a paru importante. Ces deux dernières propriétés rapprochent ce système de celui formé par BF_3 et MF étudié par J. H. de Boer et G. A. M. Van Liempt (2) pour M = K, Rb, Cs et par L. G. Klinkenberg avec M = Na (3).

De tels systèmes se caractérisent par l'existence de deux phases seulement : la phase gazeuse et une phase liquide à deux constituants; leur variance est $v = 2 + 2 - 2 = 2$ et l'on ne peut songer à établir une courbe d'équilibre dans le diagramme (P, T) qu'en maintenant constante la composition de la phase liquide.

Les auteurs cités se sont toutefois bornés à considérer comme pression de dissociation la pression P sous laquelle, en élevant légèrement la température, le composé pur commence à se dissocier.

Comme $P = K\{[a(KBF_4)]/[a(KF)]\}$ (a, activité), ils admettaient que le rapport $[a(KBF_4)]/[a(KF)]$ pouvait être dans ces conditions supposé constant. Or, il est clair que cela est vrai pour a (KBF_4) mais non pour a(KF) qui varie au contraire très rapidement et non plus pour le rapport considéré. C'est pourquoi, ce procédé paraissant théoriquement arbitraire, nous nous sommes proposés d'étudier l'équilibre : $K_2SO_4 + BF_3 \rightleftharpoons K_2SO_4, BF_3$, à composition de la phase liquide constante et pour une série de compositions différentes.

4° Pour y parvenir, nous avons donc élaboré une méthode expérimentale paraissant inédite : un échantillon de composition donnée, obtenu par mélange intime dans les proportions voulues de K_2SO_4 et K_2SO_4, BF_3 finement broyés, est soumis à une lente montée linéaire de température. La pression de BF_3 mesurée par un manomètre à mercure est enregistrée

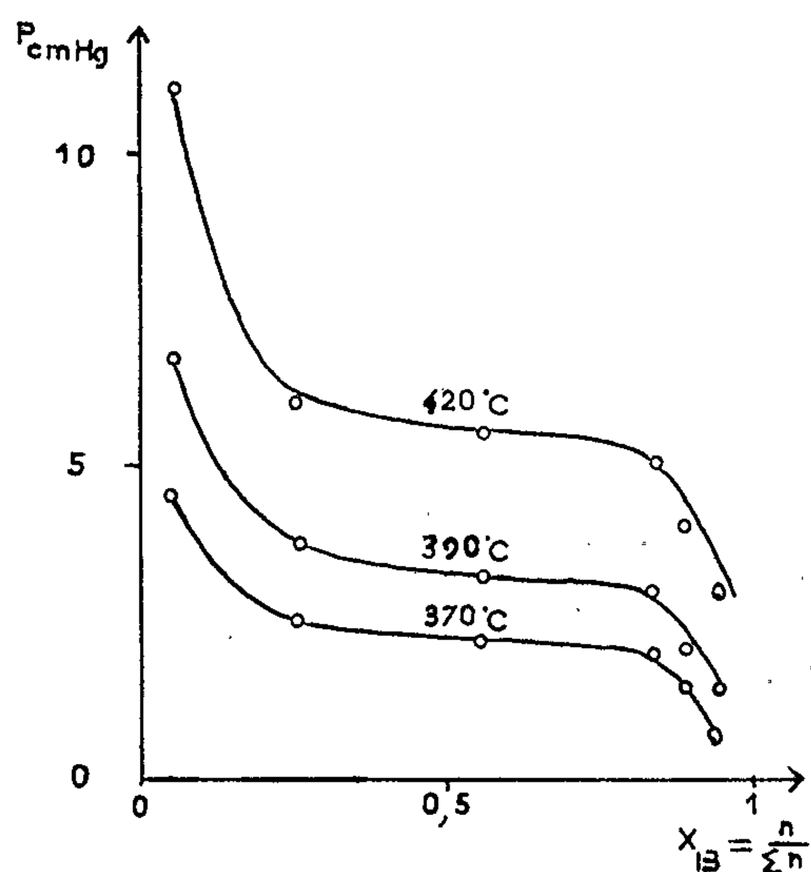


Fig. 1.

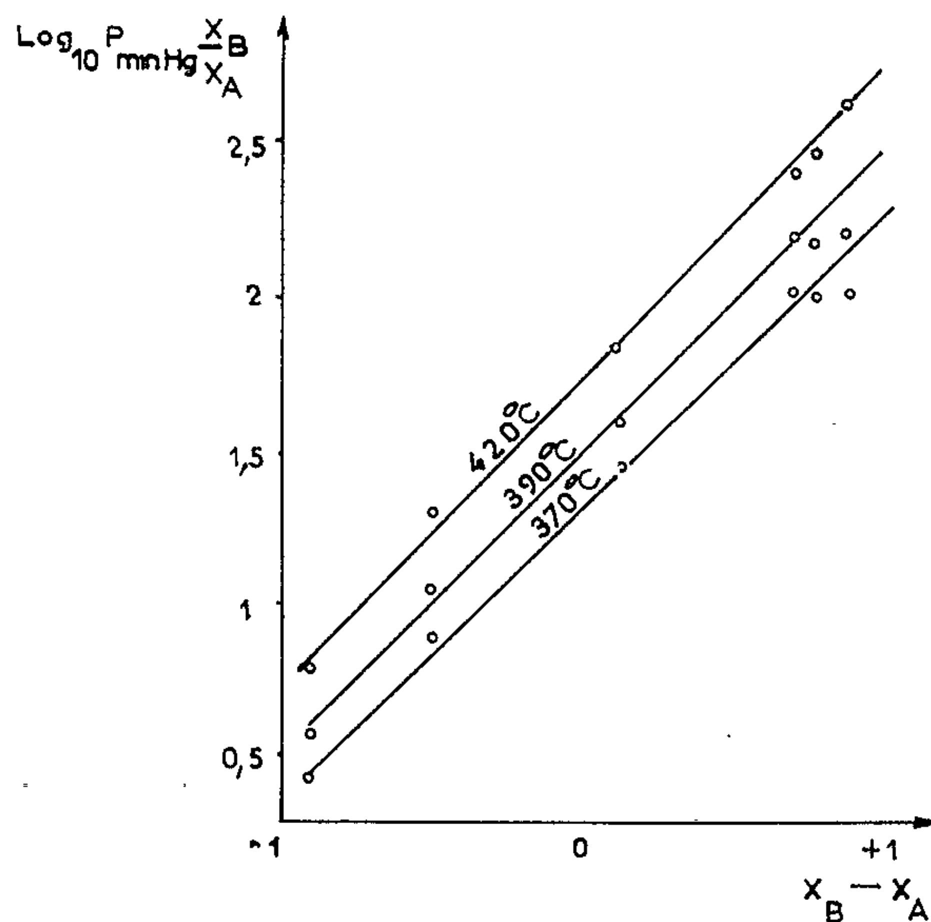


Fig. 2.

en fonction de la température par un galvanomètre à suiveur de spot ou de niveau. Si l'on a réglé l'admission de BF_3 dans l'enceinte de telle façon que la pression soit justement égale à la pression de dissociation à la température T, dans l'intervalle étroit T, T + ΔT, la pente $\Delta P/\Delta T$ de la courbe enregistrée est égale à celle de la courbe de compressibilité ther-

mique de BF_3 à volume constant dans le même intervalle, en l'absence d'échantillon susceptible de réagir.

Un tel réseau de courbes de compressibilité thermique est d'abord enregistré dans le domaine de température exploré à partir de pressions initiales P_1, P_2, ..., P_i, ... Si, par exemple, on crée une pression légèrement supérieure à la pression d'équilibre aux environs du point P, T, le système réagit en fixant BF_3 et la pente du fragment de courbe enregistré est inférieure à celle de la courbe de compressibilité thermique en ce point; puis, la température croissant, l'équilibre est atteint et la pente devient égale à celle de la courbe de compressibilité thermique; la température continuant à croître, un changement de pente opposé traduit la dissociation de K_2SO_4, BF_3. On procède de façon que les légères dissociations compensent les recombinaisons.

5° Les courbes ainsi obtenues à composition quasi constante ont l'allure des courbes d'équilibre d'un système binaire univariant. La représentation $\mathrm{Log}\,P = f(1/T)$ donne des droites.

6° Si l'on trace à partir des résultats expérimentaux, les isothermes donnant la pression d'équilibre P en fonction de la composition de la phase liquide exprimée en fractions molaires x, on obtient les courbes de la figure 1.

7° Nous avons cherché à interpréter ces courbes en assimilant en première approximation les solutions de K_2SO_4 dans K_2SO_4, BF_3 à des solutions strictement régulières. La condition d'équilibre pour l'équation : $K_2SO_{4(l)}$, $BF_3 \rightleftharpoons K_2SO_{4(l)} + BF_{3(g)}$ s'écrit en désignant ces corps par A, B et G :

$$\mathrm{Log}\,P\,\frac{x_B}{x_A} = \frac{-[\mu_B^0(T) + \mu_G^0(T) - \mu_A^0(T)] + \mathcal{N}\,w_{AB}(x_B^2 - x_A^2)}{RT}$$

compte tenu de ce que $\mathrm{Log}\,P\gamma_A = (w_{AB}/RT)\,x_B^2$ et $\mathrm{Log}\,\gamma_B = (w_{AB}/RT)\,x_B^2$ où w_{AB} représente la variation d'énergie potentielle accompagnant l'échange d'une molécule A entourée de molécules A avec une molécule B entourée de molécules B. Comme $x_A + x_B = 1$ et qu'à une température fixée $\Sigma\mu_i^0/RT$ est une constante Γ, on obtient $\mathrm{Log}\,P(x_B/x_A) = (w_{AB}/kT)(x_B - x_A) - \Gamma$. On voit qu'en portant Log P (x_B/x_A) en fonction de $x_B - x_A$, on doit obtenir une droite de pente w_{AB}/kT et d'ordonnée à l'origine $-\Gamma$.

Or, c'est bien ce que paraît vérifier l'expérience (*fig.* 2). On obtient les droites prévues avec une pente donnant approximativement $w_{AB}/kT = 2{,}3$, l'incertitude sur les points aux abscisses élevées provenant de ce qu'aux fortes concentrations en K_2SO_4, l'échantillon ne fond plus que superficiellement et a tendance au frittage.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) BAUMGARTEN et H. HENNIG, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 72, 1939, p. 1743.

(2) J. H. DE BOER et G. A. M. VAN LIEMPT, *Rec. Trav. chim.*, 46, 1927, p. 124.

(3) L. G. KLINKENBERG, *Rec. Trav. chim.*, 56, 1937, p. 36.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 2, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des méthylènecyclobutanes. Pyrolyse des acétates et des méthylxanthates de cyclobutylméthanols.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Conia** et **Jacques Goré**, présentée par M. Marcel Delépine.

La pyrolyse des acétates et des S-méthylxanthates de cyclobutylméthanols primaires donne les méthylènecyclobutanes correspondants; le rendement en oléfine attendue dépend de la présence et de la position de substituants (méthyles) sur le cycle.

On sait que l'ozonisation du méthylènecyclobutane en présence de pyridine conduit directement et avec d'excellents rendements à la cyclobutanone [1].

L'application de cette méthode à la préparation des cyclobutanones substituées nécessitait la mise au point d'une méthode de synthèse générale des méthylènecyclobutanes.

Les acides cyclobutanecarboxyliques, composés cyclobutaniques assez facilement accessibles, ont été les corps de départ d'une série d'essais de préparation des méthylènecyclobutanes; on a examiné systématiquement la pyrolyse des acétates et des S-méthylxanthates de cyclobutylméthanols diversement substitués sur le cycle.

Ces deux voies d'accès aux méthylènecyclobutanes sont résumées dans le schéma ci-après; les rendements indiqués se rapportent à la préparation du méthylènecyclobutane lui-même; on va constater qu'ils pourront varier considérablement avec la présence de substituants (méthyles) sur le cycle.

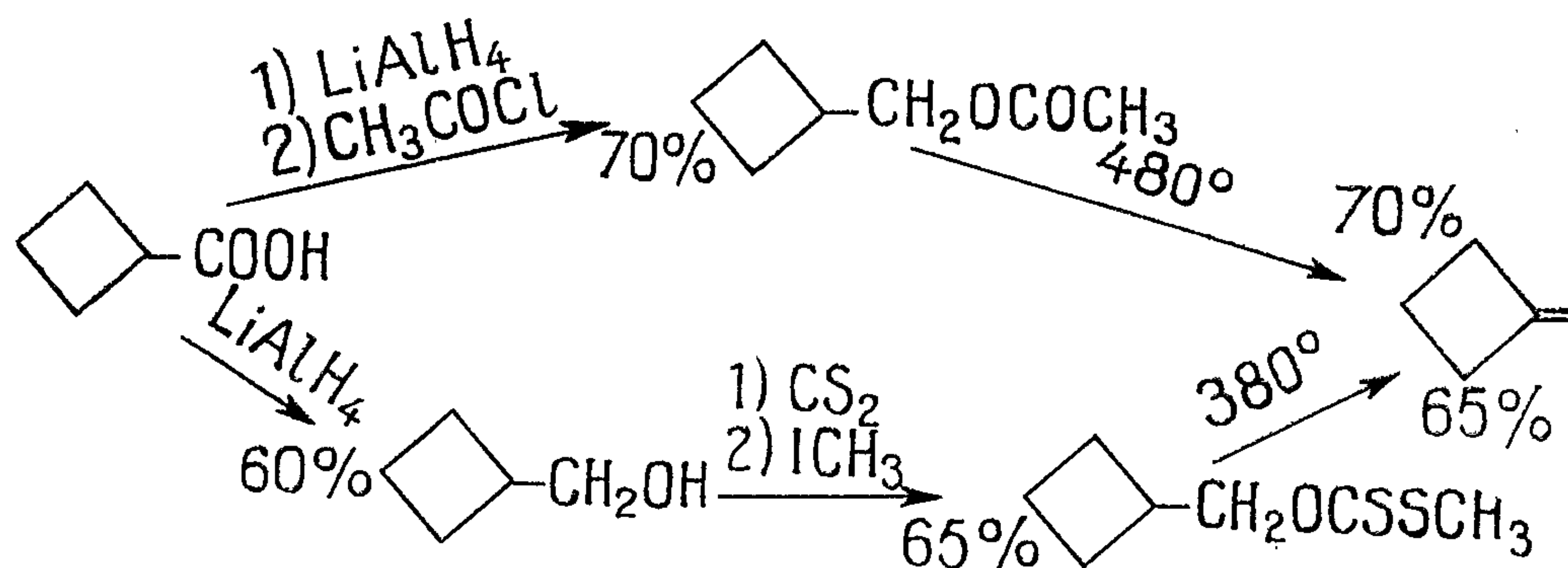
1. *Acétates de cyclobutylméthanols.* — La pyrolyse de l'*acétate de cyclobutylméthanol*, dans un tube de deux mètres, rempli de billes de verre, chauffé à 480°, (l'ester étant introduit à la vitesse de 2 ml/h et entraîné par un courant d'azote de débit 10 l/h) conduit, comme il a déjà été montré [2], au *méthylènecyclobutane* (Rdt 70 %); l'examen en chromatographie de vapeur (technique utilisée pour l'étude des carbures ici préparés) révèle que ce dernier est pur, c'est-à-dire non souillé d'isomères cyclobutaniques ou de produit d'ouverture du cycle.

Les acétates de méthyl-3 et diméthyl-3.3 cyclobutylméthanols ont été soumis à la pyrolyse dans les mêmes conditions. Ils ont été obtenus à partir des acides cyclobutanecarboxyliques correspondants [[3], [4]] par réduction avec $LiAlH_4$ et reprise du complexe par le chlorure d'acétyle.

L'*acétate de méthyl*-3 *cyclobutylméthanol* ($C_8H_{14}O_2$) $É_{15}$ 64°; n_D^{22} 1,4291; ν (C=O) (ester) 1765 cm^{-1}, donne le *méthyl*-3 *méthylènecyclobutane* (C_6H_{10}) $É_{760}$ 61°; n_D^{22} 1,4151; ν (C=C) 1682 cm^{-1}; δ (C—H) $\left(\rangle C=CH_2\right)$ 876 cm^{-1}, également pur, avec un rendement identique de 70 %.

Par contre, l'*acétate de diméthyl*-3.3 *cyclobutylméthanol* ($C_9H_{16}O_2$) $É_{18}$ 72°; n_D^{25} 1,4211; ν (C=O) (ester) 1770 cm⁻¹, ne conduit pas au diméthyl-3.3 méthylènecyclobutane attendu, mais à un mélange de quatre hydrocarbures diéniques. On a pu constater que du diméthyl-3.3 méthylènecyclobutane pur, préparé par une autre voie (*voir* plus loin), et introduit dans le four dans les mêmes conditions que l'acétate est dégradé en donnant le même mélange d'hydrocarbures diéniques.

2. S-*méthylxanthates*. — La préparation des S-méthylxanthates de cyclobutylméthanols nécessite la préparation préalable et l'isolement de ces alcools.



Le *cyclobutylméthanol* a déjà été décrit ([5]) et nous l'avons préparé par réduction de l'acide cyclobutanecarboxylique ([6]) par $LiAlH_4$. Traité successivement par le potassium, par CS_2 puis ICH_3, il donne le S-méthylxanthate correspondant ($C_7H_{12}OS_2$) $É_{18}$ 128-129°; n_D^{21} 1,5553. Ce xanthate d'alcool primaire pyrolysé dans les mêmes conditions que l'acétate ci-dessus, mais à 380°, donne le méthylènecyclobutane, également pur (Rdt 65 %).

La réduction par $LiAlH_4$ de l'acide méthyl-3 cyclobutanecarboxylique donne le *méthyl*-3 *cyclobutylméthanol* ($C_6H_{12}O$) $É_{15}$ 64°; n_D^{27} 1,4372. La pyrolyse du S-*méthylxanthate* correspondant ($C_8H_{14}OS_2$) $É_{25}$ 138-139°; n_D^{23} 1,5451 donne le méthyl-3 méthylènecyclobutane (Rdt 70 %), décrit ci-dessus, souillé d'un peu (3 %) d'un diène né de l'ouverture du cycle.

On passe de même de l'acide diméthyl-3.3 cyclobutanecarboxylique au *diméthyl*-3.3 *cyclobutylméthanol* ($C_7H_{14}O$) $É_{37}$ 84°; n_D^{20} 1,4345, puis au S-méthylxanthate ($C_9H_{16}OS_2$) $É_{14}$ 135-137°; n_D^{19} 1,5330.

La pyrolyse de ce dernier conduit avec un rendement de 70 % au *diméthyl*-3.3 *méthylènecyclobutane* (C_7H_{12}) $É_{760}$ 72°; n_D^{22} 1,4051; ν(C=C) 1682 cm⁻¹; δ (C—H) (>C=CH₂) 876 cm⁻¹, également souillé de quelques traces d'un diène d'ouverture.

A partir de l'acide méthyl-2 cyclobutanecarboxylique ([7]) on prépare le *méthyl*-2 *cyclobutylméthanol* ($C_6H_{12}O$) $É_{18}$ 66°; n_D^{20} 1,4410 et le S-méthyl-

xanthate ($C_8H_{14}OS_2$) $É_{14}$ 131-132°; n_D^{23} 1,5451. La pyrolyse de celui-ci donne, avec un rendement de 70 % un mélange de *méthyl-2 méthylène-cyclobutane* (2/3) (C_6H_{10}) $É_{760}$ 59°,5; n_D^{22} 1,4160; ν (C=C) 1 677 cm^{-1}; δ (C—H) (>C=CH_2) 875 cm^{-2} et d'un diène conjugué (1/3) né de l'ouverture du cycle.

(Les analyses des composés nouveaux décrits dans cette Note donnent des nombres satisfaisants.)

La pyrolyse des acétates et des xanthates de cyclobutylméthanols apparaît donc limitée à la préparation de certains méthylènecyclobutanes, la température élevée nécessaire (respectivement 480 et 380°) semblant responsable de la rupture au moins partielle du cycle dans le cas de la présence de plusieurs substituants méthyles, indépendamment de leur effet possible sur la dégradation pyrolytique elle-même.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) *a.* J. M. Conia et P. Leriverend, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1078; *b.* J. M. Conia, P. Leriverend et J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1803.

(2) J. M. Conia et P. Leriverend, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1034.

(3) B. A. Kazanskii et M. Yu Lukina, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1951, p. 47.

(4) A. Campbell et H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3002.

(5) H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6065.

(6) J. Cason et C. F. Allen, *J. Org. chem.*, 14, 1949, p. 1038.

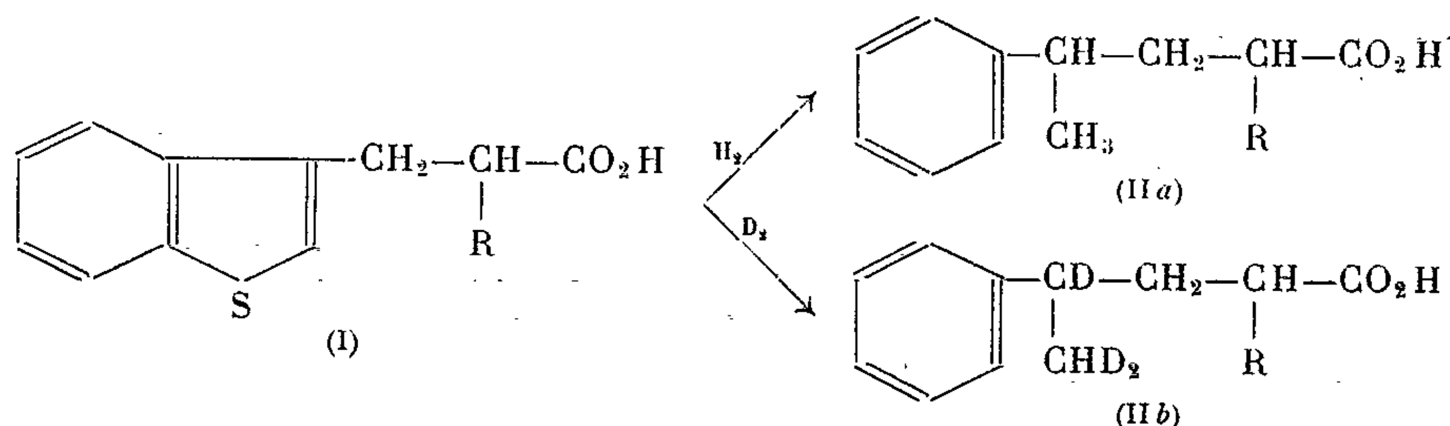
(7) B. A. Kazanskii et M. Yu Lukina, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 83, 1952, p. 693 et 94, 1954, p. 887.

(*Faculté des Sciences, Caen.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de synthèse des acides γ-phénylbutyriques α, γ-disubstitués.* Note de MM. **Nguyen V. Bac**, **Nguyen P. Buu-Hoï** et **Nguyen D. Xuong**, présentée par M. Marcel Delépine.

En 1954, nous avons décrit la première synthèse d'un acide gras ramifié au moyen de l'hydrogénolyse désulfurante d'un acide dérivé du thiophène [1]. Depuis, nous avons élargi cette synthèse à de nombreux mono et diacides ramifiés, aussi bien en série aliphatique qu'en série cyclique [2]; récemment, nous avons étendu cette synthèse aux acides deutériés ou tritiés [3].

Poursuivant ces recherches, nous rapportons ici une méthode générale de synthèse des acides γ-phénylbutyriques α, γ-disubstitués [formule générale (II)], basée sur l'hydrogénolyse (ou la deutériolyse) d'acides β-(thianaphtényl-3) propioniques portant en position α un groupement alcoyle ou arylalcoyle [formule générale (I)] :



Les acides (I) ont été préparés par synthèse malonique, à partir du chlorométhyl-3 thianaphtène et de divers malonates d'alcoyle monosubstitués. Les malonates suivants ont été obtenus avec des rendements de 65 à 78 % :

1° *éthyl (thianaphténylméthyl-3) malonate de méthyle :* huile jaune pâle, $É_{11}$ 218°, n_D^{24} 1,5551 ($C_{16}H_{18}O_4S$, calculé %, C 62,7; H 5,9; trouvé %, C 62,5; H 6,0), caractérisée par son produit de condensation avec l'urée en présence de méthylate de sodium, l'*acide éthyl-5 (thianaphténylméthyl-3)-5 barbiturique,* lequel cristallise de l'éthanol en aiguilles incolores, F 225° ($C_{15}H_{14}O_3N_2S$, calculé %, C 59,7; H 4,7; trouvé %, C 59,8; H 4,9);

2° *isopropyl (thianaphténylméthyl-3) malonate d'éthyle :* huile jaune pâle, visqueuse, $É_{12}$ 224-226° ($C_{19}H_{24}O_4S$, calculé %, C 65,5; H 6,9; trouvé %, C 65,4; H 7,2); *acide isopropyl-5 (thianaphténylméthyl-3)-5 barbiturique :* aiguilles incolores (de l'éthanol), F 207° ($C_{16}H_{16}O_3N_2S$, calculé %, N 8,9; trouvé %, N 8,6);

3° *sec. butyl (thianaphténylméthyl-3) malonate d'éthyle :* huile jaune pâle, visqueuse, $É_{12}$ 228-229° ($C_{20}H_{26}O_4S$, calculé %, C 66,3; H 7,2; trouvé %, C 63,0; H 7,5); *acide sec. butyl-5 (thianaphténylméthyl-3)-5 barbiturique :* prismes incolores, F 225° ($C_{17}H_{18}O_3N_2S$, calculé %, N 8,5; trouvé %, N 8,2);

4° *amyl (thianaphténylméthyl-3) malonate d'éthyle :* huile jaune, visqueuse, $É_{12}$ 232-233°, n_D^{25} 1,5421 ($C_{21}H_{28}O_4S$, calculé %, C 67,0; H 7,5; trouvé %, C 66,8; H 7,5); *acide amyl-5 (thianaphténylméthyl-3)-5 barbiturique :* prismes incolores, F 208° ($C_{18}H_{20}O_3N_2S$, calculé %, N 8,1; trouvé %, N 8,0);

5° *β-phényléthyl (thianaphténylméthyl-3) malonate d'éthyle :* huile jaune très visqueuse, $É_{14}$ 281-282°, n_D^{26} 1,5738 ($C_{24}H_{26}O_4S$, calculé %, C 70,2; H 6,4; trouvé %, C 70,0; H 6,6; *acide α-phényléthyl-5 (thianaphténylméthyl-3)-5 barbiturique :* prismes incolores (de l'éthanol), F 248° ($C_{21}H_{18}O_3N_2S$, calculé %, N 7,4; trouvé %, N 7,1).

La saponification des malonates précédents, suivie de décarboxylation, a fourni les acides (I) suivants :

1° *acide α-éthyl-β-(thianaphtényl-3) propionique* (I; R = C_2H_5), aiguilles incolores, brillantes (de l'éther de pétrole), F 80°, $É_{12}$ 223°, n_D^{20} 1,5990 ($C_{13}H_{14}O_2S$, calculé %, C 66,7; H 6,0; trouvé %, C 66,5; H 5,7);

2° *acide α-isopropyl-β-(thianaphtényl-3) propionique* (I; R = i-C_3H_7), huile jaune pâle, visqueuse, $É_{15}$ 227° ($C_{14}H_{16}O_2S$, calculé %, C 67,7; H 6,5; trouvé %, C 68,0; H 6,5);

3° *acide α-sec. butyl-β-(thianaphtényl-3) propionique*, huile jaune visqueuse $É_{11}$ 226° ($C_{15}H_{18}O_2S$, calculé %, C 68,7; H 7,9; trouvé %, C 68,4; H 8,1);

4° *acide α-amyl-β-(thianaphtényl-3) propionique*, huile jaune pâle, visqueuse, $É_{12}$ 237°, se solidifiant à température ordinaire en une masse cristalline ($C_{16}H_{20}O_2S$, calculé %, C 69,6, H 7,3; trouvé %, C 69,9; H 7,4);

5° *acide α-(β-phényléthyl)-β-(thianaphtényl-3) propionique* (I; R = — CH_2—CH_2—C_6H_5), huile jaune pâle, très visqueuse, $É_{12}$ 277-279° ($C_{19}H_{18}O_2S$, calculé %, C 73,5, H 5,9; trouvé %, C 73,7; H 6,0).

Quant à l'hydrogénolyse, nous la pratiquons en présence d'un grand excès de méthylate de sodium (10 fois le poids de l'acide à désulfurer) et d'alliage de Raney (10 fois le poids de l'acide), et à la température du bain-marie; la deutériolyse se fait de la même manière, mais en substituant l'oxyde de deutérium (à 99,5 %) à l'eau. Nous avons ainsi obtenu les acides suivants, avec des rendements de 70 à 95 % :

1° *acide α-éthyl-γ-méthyl-γ-phénylbutyrique* (II *a*; R = C_2H_5), huile jaune pâle, visqueuse, $É_{12}$ 175°, n_D^{21} 1,5079 ($C_{13}H_{18}O_2$, calculé %, C 75,7; H 8,8; trouvé %, C 75,7; H 8,9);

2° *acide α-éthyl-γ-deutério-γ-dideutériométhyl-γ-phénylbutyrique* (II *b*; R = C_2H_5), huile jaune pâle, $É_{11}$ 173°, n_D^{22} 1,5094 ($C_{13}H_{15}D_3O_2$, calculé %, C 74,6; eau 78,9; trouvé %, C 74,6; eau 78,8);

3° *acide α-isopropyl-γ-deutério-γ-dideutériométhyl-γ-phénylbutyrique* (II *b*; R = i-C_3H_7), huile jaune pâle, $É_{14}$ 181°, n_D^{24} 1,5068 ($C_{14}H_{17}D_3O_2$, calculé %, C 75,3; eau 82,1; trouvé %, C 75,0; eau 82,0);

4° *acide α-sec. butyl-γ-deutério-γ-dideutériométhyl-γ-phénylbutyrique*, huile jaune pâle, $É_{14}$ 189° ($C_{15}H_{19}D_3O_2$, calculé %, C 76,2; eau 84,8; trouvé %, C 76,0; eau 84,5);

5° *acide* α-*amyl*-γ-*deutério*-γ-*dideutériométhyl*-γ-*phénylbutyrique*, huile jaune pâle, $É_{11}$ 194°, n_D^{21} 1,5031 ($C_{16}H_{21}D_3O_2$, calculé %, C 76,5; eau 87,3; trouvé %, C 76,7; eau 87,6);

6° *acide* α-(β-*phényléthyl*)-γ-*deutério*-γ-*dideutériométhyl*-γ-*phénylbutyrique* (II *b*; R = —CH_2—CH_2—C_6H_5), huile jaune pâle, visqueuse, $É_{12}$ 238° ($C_{19}H_{19}D_3O_2$, calculé %, C 80,0; eau 70,5; trouvé %, C 79,8; eau 70,2).

Du point de vue pharmacodynamique, les acides barbituriques dérivés du thianaphtène ne possèdent qu'une très faible activité hypnotique.

(1) M. Sy, N. P. Buu-Hoï et N. D. Xuong, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1975; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1224 et 1813.
(2) N. P. Buu-Hoï, M. Sy et N. D. Xuong, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 442 et 785.
(3) N. P. Buu-Hoï, *Nature*, 180, 1957, p. 385.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

GÉOLOGIE. — *Détermination de l'âge des minéralisations uranifères de la mine du Chardon (Vendée).* Note (*) de M. **Georges L. A. Durand**, transmise par M. Marcel Roubault.

Six échantillons prélevés en différents points de la mine du Chardon ont été étudiés par analyse chimique, spectrométrie de masse et spectrométrie γ. Ce travail a montré qu'il faut être très prudent dans l'interprétation des mesures d'âge par la méthode au plomb. Une détermination ayant porté sur un seul échantillon a de fortes chances de ne pas être représentative car l'uranium circule au sein d'un même gisement. En ce qui concerne la mine du Chardon il y a eu deux minéralisations uranifères successives, la première il y a 247 MA $\pm$ 5 (Permien moyen), la seconde 215 $\pm$ 19 MA (début du Trias).

La Division de Vendée du C. E. A. a demandé qu'une étude d'âge soit effectuée sur six échantillons prélevés par ses soins en différents points de la mine du Chardon.

Les analyses chimiques ont porté sur la détermination du pour-cent en plomb, uranium et thorium, dans le but de calculer l'âge chimique Pb/U ainsi que les âges $^{206}Pb/^{238}U$ et $^{207}Pb/^{235}U$. Les analyses isotopiques effectuées en employant la méthode directe [1] d'analyse du minéral uranifère sans extraction de plomb, ont permis de déterminer l'âge $^{207}Pb/^{206}Pb$.

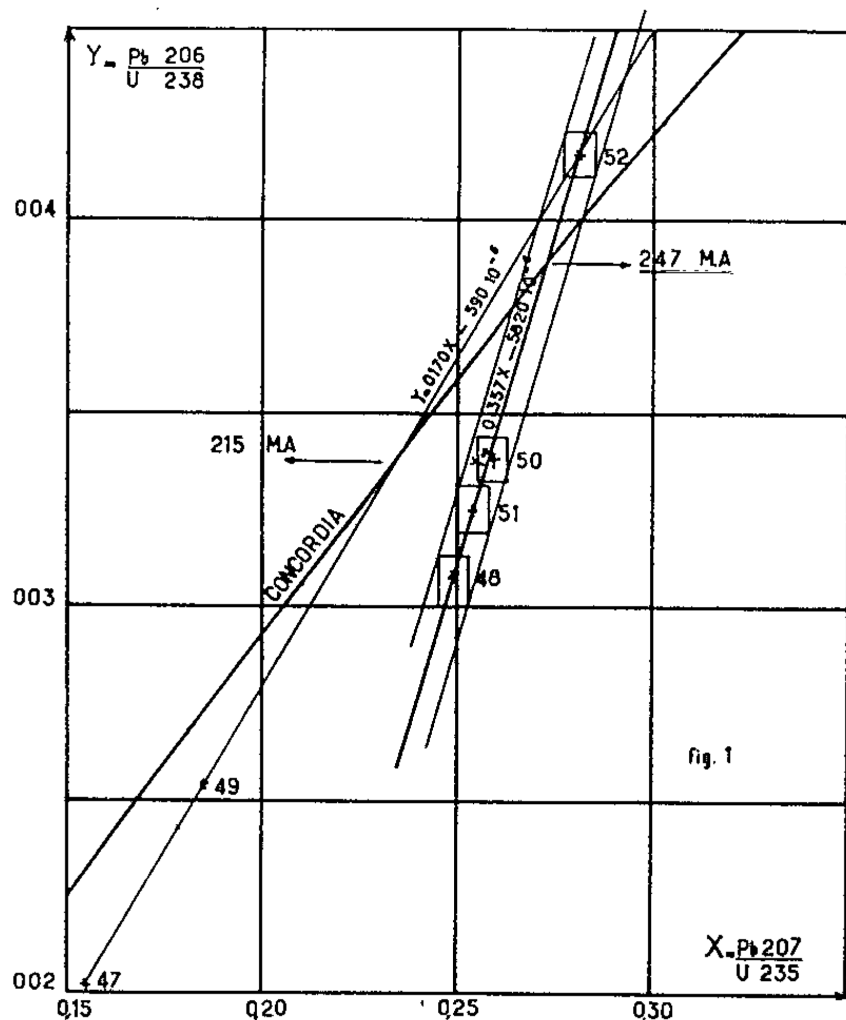
		Avancement		Age			
N°	Galerie.	(m).	Niveau.	207/206.	chimique.	206/238.	207/235.
47.....	G 205	17	80	425 ± 62	140 ± 2,8	131 ± 3	147 ± 8
48.....	G 230	0	80	569 ± 65	212 ± 4	197 ± 4	229 ± 10
49.....	G 324	30	120	331 ± 61	162 ± 3	163 ± 3,5	175 ± 9
50.....	Amas 302 G 324	149	120	449 ± 63	232 ± 5	216 ± 5	237 ± 10
51.....	Filon 312 G 350 E	5,5	120	501 ± 64	223 ± 4,5	208 ± 5	233 ± 10
52.....	G 352 W	21	120	317 ± 61	265 ± 5	266 ± 5	254 ± 15

Le tableau précédent [2] fait ressortir : 1° un écart important entre l'âge 206/207 et les autres; 2° une hétérogénéité complète au sein du gisement. La discussion des résultats est faite de deux façons.

1. *Étude des discordances entre les âges 206/238 et 207/235 à l'aide du diagramme de Wetherill* [3]. — On voit sur la figure que les points n°s 47, 49 et 52 sont alignés suivant la droite I d'équation $Y = 0{,}170\,X - 590 . 10^{-5}$. De même, les points n°s 48, 51, 50 et 52 sont alignés suivant la droite II, $Y = 0{,}357\,X - 5\,820 . 10^{-5}$. Les deux droites coupent la courbe « Concordia » aux points figuratifs des âges de minéralisation, soit 247 et 215 MA. On a représenté sur la figure la bande d'erreur située de part et d'autre de la droite II. Elle permet de déterminer avec quelle précision les âges de minéralisation sont connus. Celle de la droite I n'a pas été représentée afin de ne pas surcharger la figure.

Cette étude donne comme résultats : deux minéralisations différentes et non une première minéralisation reprise ultérieurement, un des échantillons présente à la fois les deux types de minéralisations.

2. Il était tentant de chercher à voir si l'hétérogénéité des résultats n'était pas le fait d'une variation dans l'équilibre entre l'uranium et ses descendants, et les minéraux ont été analysés au spectromètre γ. Les



résultats donnés sont les rapports des hauteurs de pics, sans tenir compte des influences perturbatrices (effet Compton et autres). Ils sont donc purement qualitatifs.

N°	Ra/Ux 1.	Ra/Ra B.	Ra/Ra C.	Ra B/Ra C.	Ux 1/Ra B.
47	0,339	0,851	1,903	2,234	2,510
48	0,293	0,816	1,874	2,296	2,78
49	0,389	0,710	1,442	2,031	1,825
50	0,433	0,700	1,391	1,983	1,61
51	0,366	0,715	1,440	2,026	1,953
52	0,381	0,687	1,344	1,954	1,803

Ces nombres ont été comparés à ceux obtenus pour une pechblende particulièrement belle de la Crouzille considérée au laboratoire comme étant en équilibre séculaire ainsi qu'à ceux d'une pechblende de Turquie pour laquelle les résultats des mesures d'âge avaient donné des valeurs très voisines pour les quatre « âges » déterminés.

Origine.	Ra/Ux 1.	Ra/Ra B.	Ra/Ra C.	Ra B/Ra C.	Ux 1/Ra B.
Turquie	0,470	0,719	1,271	1,767	1,529
La Crouzille	0,365	0,762	1,527	2,00	2,087

Il ressort de ces différents résultats que :

1° les échantillons nos 47 et 48 présentent un déséquilibre certain entre l'uranium et ses descendants et entre le radium et les siens; il y a donc eu à la fois enrichissement en uranium et perte de radon;

2° pour les autres il y a également un déséquilibre uranium-descendants mais il est cependant moindre et l'échantillon n° 50 se rapproche des conditions d'équilibre. Il s'agit là encore d'un excès d'uranium; de plus, l'équilibre radium-descendants semble correct;

3° la pechblende de la Crouzille n'est pas en équilibre. Si l'analyse au spectromètre γ confirme la position de cinq des points de la figure, il n'en est pas de même pour le point n° 52. Cependant si l'on admet qu'il s'agit d'un échantillon situé dans la zone où ont eu lieu les deux venues successives d'uranium on peut penser que la deuxième venue a été accompagnée d'une mobilisation de l'uranium préexistant, donc d'un enrichissement relatif en plomb. La contradiction n'est alors qu'apparente. De plus, en considérant, pour ce même échantillon n° 50, l'équilibre radium-descendants on voit apparaître un gain en descendants de radium, une circulation de radon, se traduisant par un gain de plomb, est donc probable dans cette zone.

En conclusion, la minéralisation de la mine du Chardon s'est faite en deux temps il y a 247 ± 5 MA et 215 ± 19 MA. Une circulation d'uranium existe au sein de ce gisement avec perte de radon dans les couches supérieures. L'étude a permis en outre de mettre en évidence que la pechblende de la Crouzille ne peut être considérée comme étant en équilibre, une Note précédente (4) avait d'ailleurs montré que les minéralisations du Massif Central ont été remaniées au moment de l'orogenèse alpine.

Enfin, et ceci est capital, cette étude montre qu'il est illusoire de donner l'« âge » d'un gisement à l'aide d'une seule mesure, les résultats pouvant varier avec les points de prélèvements. En outre, les techniques traditionnelles de mesure d'âge sont insuffisantes en elles-mêmes.

(*) Séance du 7 mai 1962.
(1) G. L. A. Durand, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1032.
(2) Les âges sont donnés en millions d'années.
(3) G. W. Wetherill, *Amer. Geophysical Union*, 37, n° 3, 1956, p. 320-326.
(4) M. Roubault et G. L. Durand, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 367.

(*Centre de Recherches Radiogéologiques de Nancy.*)

PÉDOLOGIE. — *La teneur des sols de la Haute-Garonne en matières organiques, fonction climatique.* Note (*) de M. **Henri Malterre**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les teneurs des terres en humus résultent de l'équilibre qui s'établit entre les vitesses de formation et de destruction des matières organiques, équilibre qui est fonction de la totalité des conditions physiques, chimiques et biologiques, conditions plus ou moins interdépendantes régnant dans le milieu. L'étude des résultats de tels équilibres a donné lieu, aux U. S. A., à un certain nombre de publications [(3), (4)]; à notre connaissance, il n'en a pas été de même en France, en particulier dans le Sud-Ouest. La présente Note se propose de combler cette lacune.

La partie de la Haute-Garonne située au Nord de la chaîne des Pyrénées, partie qui couvre les 4/5e du département et dont les sols dérivent en grande majorité des alluvions fluviatiles anciennes ou modernes (boulbènes, rougets, graves, sols de ramier, etc.) ou des mollasses tertiaires du Stampien, de l'Aquitanien et de l'Armagnac (terreforts), se divise en sept « Petites régions ».

	P(mm).	T (°C).	i. m. A.	S.	M. O. (%).
1. Grandes vallées	670	12,2-12,3	22,6	10,7	2,05
2. Lauragais	710	12,0	23,6	–	2,26
3. Volvestre	740	11,8	24,9	–	2,43
4. Côteaux-de-Gascogne et Sud-Est de la Lomagne	800	11,4	27,0	26,3	2,65
5. Petites-Pyrénées	875	11,2	28,0	25,0	2,82
6. Plaine-de-Rivière	880	11,2	31,0	22,5	3,17
7. Plateau-de-Lannemezan et Sud-Ouest de l'Astarac oriental	980	10,2	32,5	45,0	3,07

Dans ce tableau on a classé les régions naturelles par ordre de pluviosité annuelle croissante, celle-ci (P) ayant été calculée par planimétrie des diverses zones de la carte établie à ce sujet par H. Gaussen (2), les données figurant dans les trois colonnes suivantes, température moyenne annuelle (T), indice moyen d'aridité (i. m. A), coefficient de sécheresse (S), ont été évaluées sur des cartes schématiques, publiées en 1957, par P. Rey (5).

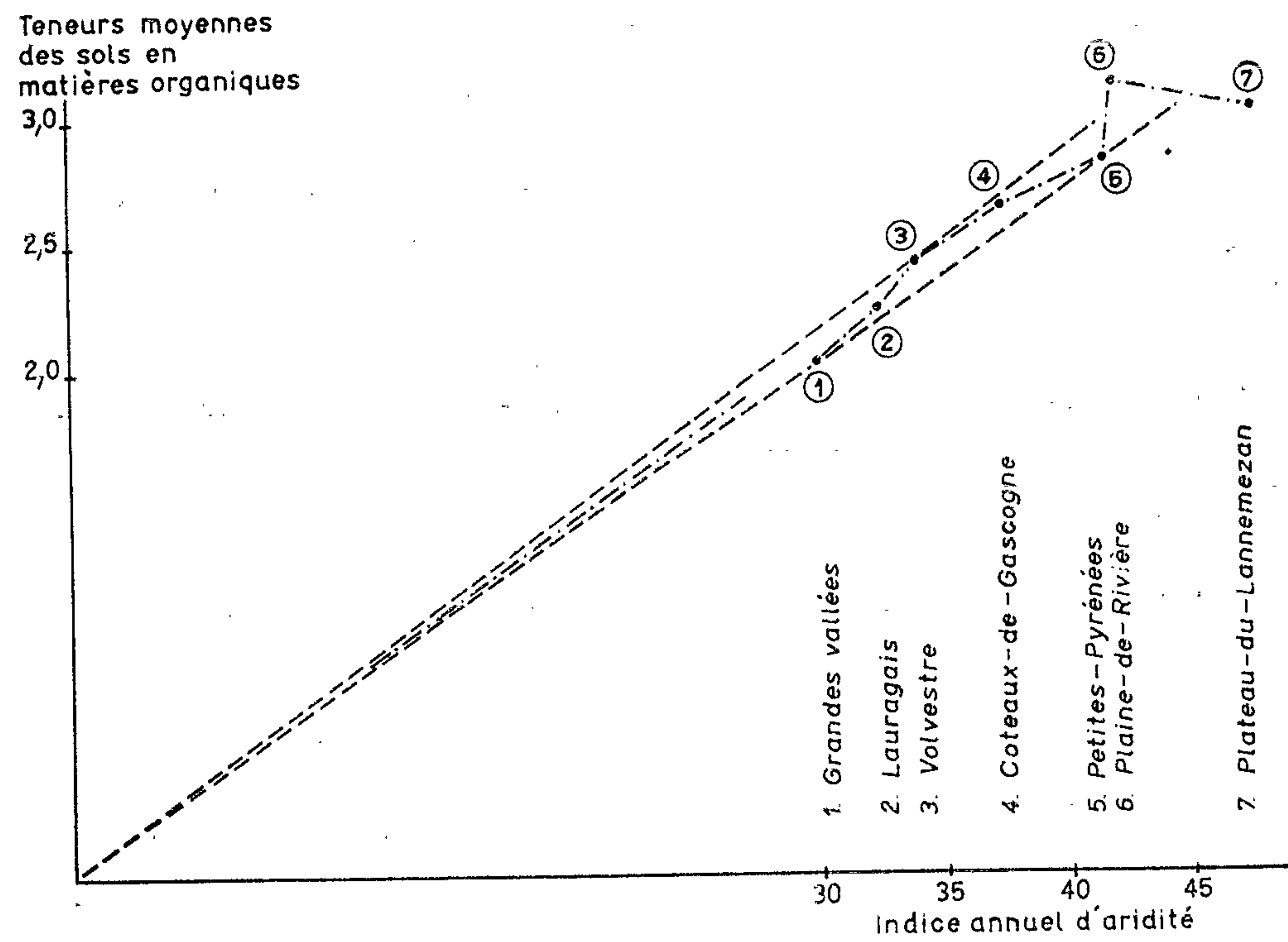
Enfin les teneurs en matières organiques totales des terres labourables (M. O.), qui ont été égalées à N Kjeldahl $\times$ 22, correspondent aux résultats d'un sondage comportant 857 références, effectué parmi les 15 000 dosages relatifs à des échantillons prélevés dans le Pays toulousain et le Comminges dont dispose actuellement la Station d'Agronomie de Toulouse.

Si l'on détermine le coefficient $r = dx\, dy/\sqrt{(dx)^2\,(dy)^2}$, en précisant son degré de signification par le calcul de $t = r\,[(n-2)/(1-r^2)]$ comme le

préconise R. A. Fisher (1), on voit qu'il n'existe aucune corrélation entre M. O. et le coefficient de sécheresse :

$$S = \frac{\text{P de juillet et d'août}}{\text{T maximale d'été} \times 2};$$

par contre, la corrélation est extrêmement forte avec la pluviosité et l'ensemble des coefficients pluviothermiques, à l'unique condition que soient pris en considération, non pas les facteurs relatifs à une seule saison prise isolément, mais ceux caractérisant l'année entière : il en est ainsi pour la pluviosité totale annuelle (P), pour le coefficient de Lang (P/T), l'indice annuel d'aridité (i. a. A = P/T + 10), l'indice moyen d'aridité (i. m. A = moyenne entre l'indice annuel et l'indice du mois de juillet).



Dans ces quatre cas, *r* est très élevé puisque compris entre 0,902 et 0,974, mais la corrélation exige également, pour être maximale, une régularité aussi élevée que possible dans les calculs de régression :

	Coefficients de régression.	Écarts maximaux pour les points 1 à 5 entre M. O. calculé et M. O. mesuré.
Pluviosité annuelle..........	0,00327	—0,14 (2,05-2,19) soit 6,83 %
Coefficient de Lang..........	0,0370	+0,11 (2,43-2,32) » 4,53 »
Indice moyen d'aridité.......	0,0971	—0,15 (2,05-2,20) » 7,32 »
Indice annuel d'aridité.......	0,0697	+0,07 (2,43-2,36) » 2,88 »

L'examen de la courbe concernant l'indice annuel d'aridité, indice présentant en définitive la meilleure corrélation avec les taux de matières organiques, montre qu'il y a lieu de considérer séparément un certain nombre de zones :

Zones géographiques.	Coefficient de corrélation r.	t de Fisher.	Degré de liberté.
a. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	0,917	5,17	6
b. 1, 2, 3	0,998	15,79	2
c. 3, 4, 5	0,991	7,40	2
d. 5, 6, 7	0,264	0,27	2
e. 1, 2, 3, 4, 5	0,980	6,00	4

La corrélation est inexistante en *d*, significative en *c*, hautement significative en *a*, *b* et *e*.

Dans les zones 1, 2, 3, 4, 5, le taux moyen de matières organiques est une fonction linéaire étroite de l'indice annuel d'aridité, tandis que les points 6 et 7 s'écartent largement de la droite de régression pour des raisons particulières qui seront exposées dans un autre Mémoire.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) R. A. FISHER, *Statistical Methods for Research Workers*, London, 1936.

(2) H. GAUSSEN, *Carte de la pluviosité annuelle du Sud-Ouest de la France et des Pyrénées*, éditées par le Ministère des Travaux publics (Direction des forces hydrauliques), Paris, 1934.

(3) H. JENNY, *Anal. Amer. Sc. of Agr.*, 20, n° 9, 1928.

(4) H. JENNY et CHESTER D. LEONARD, *Soil. Sc.*, 38, 1934, p. 363.

(5) P. REY, Écologie Générale des Coteaux de Gascogne, C. N. R. S., 1957.

(*Institut National de la Recherche Agronomique : Station d'Agronomie de Toulouse.*)

AGRONOMIE. — *Carences potassiques sur le Houblon en année sèche en fonction des minéraux argileux des sols.* Note (*) de MM. **Jean Franc de Ferrière**, **Jacques Lucas**, **Robert Marocke** et **Georges Millot**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les carences potassiques observées en 1959 pour certaines houblonnières sont liées à la nature des minéraux argileux des sols. Les symptômes de carence les plus aigus se sont manifestés dans le cas de sols se caractérisant par la présence d'argiles interstratifiées non gonflantes du type illite-vermiculite.

La sécheresse prononcée de l'été 1959 a permis d'observer dans certaines houblonnières d'Alsace sur sols lehmiques des symptômes de carence potassique très marquée, alors que d'autres houblonnières, également sur sols lehmiques, ne présentaient aucun signe de cette nature.

Cette carence potassique se trouvait en rapport avec des teneurs plus ou moins basses, en potasse échangeable, des sols des houblonnières, et correspondait à de plus faibles teneurs en potasse des feuilles insérées sur la liane (1).

Il nous a paru intéressant de rechercher si cette carence potassique s'accompagnait en même temps d'une différence dans la nature des minéraux argileux des divers horizons des sols considérés.

Pour cela nous avons déterminé les éléments argileux des horizons pédologiques des sols de trois houblonnières s'étant comportées différemment non seulement pendant l'année 1959 qui fut particulièrement sèche, mais également pendant les deux années suivantes 1960 et 1961.

Nous donnons en un tableau ci-dessous :

1° un extrait de l'analyse physique et chimique des divers horizons des sols considérés;

2° la détermination des minéraux argileux effectuée au Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Les résultats analytiques des sols de ces trois houblonnières du Bas-Rhin situées à Hochstett, Mittelhausbergen et Pfettisheim sont consignés dans le tableau suivant :

a. A Hochstett, nous sommes en présence d'un sol de lehm argileux partiellement lessivé en argile en surface, reposant, vers 0,8 m de profondeur, sur une roche mère lœssique à 20 % de calcaire.

La teneur en potasse échangeable est de 0,31 ‰ en surface et de 0,19 ‰ dans l'horizon B argileux.

La nature des minéraux argileux dans les divers horizons est la suivante :

— Illite : 30 % en surface, 30 à 40 % dans l'horizon B, 40 % dans le lœss;

— Minéraux interstratifiés gonflants : 60 % en surface, 50 à 60 % dans l'horizon B, 50 % dans le lœss;

— Chlorite ou kaolinite : 10 % sur tout l'épaisseur.

Sols de lehm des houblonnières du Bas-Rhin.

Origine.	Horizon.	Analyse physique et chimique (sur terre fine sèche). Argile (%).	pH.	Potasse échangeable (°/₀₀).	Minéraux argileux. Illite.	Minéraux interstratifiés. non gonflants.	gonflants.	Kaolinite ou chlorite.	Intensité et proportion de plants carencés.
Hochstett	A	27,8	7,6	0,31	30	–	60	10	Faible et rare
	B	34,6	7,6	0,19	30-40	–	50-60	10	
	C	16,8	8,1	0,08	40	–	50	10	
Mittelhausbergen	A	21,6	7,8	0,18	40	–	40	20	Forte et abondante
	A 3	21,0	7,8	0,14	50	40	–	10	
	B	23,4	8,0	0,14	40	40	–	20	
	C	12,6	8,3	0,06	50		30	20	
Pfettisheim	A	23,5	7,6	0,19	40		50	10	Forte et abondante
	B	30,1	7,6	0,17	50	40	–	10	
	C	13,8	8,3	0,07	40	–	40	20	

Sur ce sol de lehm argileux, lessivé, à argile de type illitomontmorillonitique, on n'a observé sur le houblon, en 1959, année spécialement sèche, que des signes faibles et rares de carence potassique et aucun signe au cours des deux années suivantes à pluviosité normale.

b. A Mittelhausbergen, nous sommes en présence d'un sol de lehm moins argileux, à teneur en argile assez uniforme, reposant en profondeur sur un lœss à 28 % de calcaire. Il s'agit d'un sol lehmique colluvial. La teneur en potasse échangeable est de 0,12 °/₀₀ en surface; 0,14 °/₀₀ en B. La nature des minéraux argileux est la suivante :

— Illite : 45 % en surface : 45 % en B, 50 % dans le lœss.

Les minéraux interstratifiés varient avec la profondeur :

— Minéraux interstratifiés gonflants : 45 % en surface, 30 % dans le lœss;

Minéraux interstratifiés non gonflants : 40 à 45 % en A 3 et en B;

— Chlorite ou kaolinite : 10 % dans le lehm, 20 % dans le lœss.

Ainsi ce lehm présente à partir de 0,3 m de profondeur des minéraux interstratifiés non gonflants de type illite-vermiculite, qui s'opposent par leur nature minéralogique aux minéraux gonflants de type illite-montmorillonite rencontrés sur toute la profondeur dans le lehm de Hochstett.

Or à Mittelhausbergen, on a observé sur le Houblon en 1959, année de sécheresse, une carence potassique forte et abondante, avec, au cours des deux années suivantes, moins sèches, une légère atténuation des symptômes.

a. A Pfettisheim, nous sommes en présence d'un sol de lehm superficiellement lessivé en argile reposant en profondeur sur un lœss à 25 % de calcaire.

La teneur en potasse échangeable est de 0,19 °/₀₀ en surface, 0,17 °/₀₀ en B.

Les minéraux argileux se présentent de la façon suivante :

— Illite : 40 % en surface, 50 % en B, 40 % dans le lœss;

— Minéraux interstratifiés gonflants : 50 % en surface, 40 % dans le lœss;

— Minéraux interstratifiés non gonflants : 40 à 50 % en B;

— Kaolinite-chlorite : 10 % en A et B, 20 % en C.

Ainsi ce lehm présente, dans sa zone d'accumulation argileuse illuviale, une forte proportion de minéraux interstratifiés non gonflants de type illite-vermiculite, contre des minéraux gonflants en surface et dans le lœss profond.

A Pfettisheim, on a observé sur le Houblon une carence potassique forte et générale en 1959, année de forte sécheresse, avec aggravation des signes de carence au cours des deux années suivantes à pluviosité normale.

Les signes de carence potassique sur Houblon particulièrement forts, en 1959, se trouvent donc liés, à Mittelhausbergen comme à Pfettisheim, à la présence d'un sous-sol argileux illuvial comportant un minéral interstratifié de type illite-vermiculine, à fentes interfoliaires ouvertes riches en molécules d'eau et pauvres en ions K^+; celui-ci constitue un véritable piège pour les ions K^+ échangeables en provenance des particules illitiques voisines, cela surtout en période de sécheresse qui provoque la refermeture des fentes par dessiccation des bords externes des particules.

Au contraire la houblonnière de Hochstett, qui est installée sur un sol lehmique à argile de type illito-montmorillonitique, sans vermiculite, n'a présenté à peu près aucun signe de carence potassique au cours de l'été 1959; ceci paraît dû, au moins pour une part, à la souplesse des feuillets de la montmorillonite, laissant une plus grande liberté aux ions K^+ inclus dans les fentes interfoliaires, liberté qui se traduit par une plus haute teneur en K_2O échangeable.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 388.

(Station agronomique de Colmar.)

EMBRYOLOGIE. — *Maturation, fécondation et segmentation de l'œuf de* Chirocephalus stagnalis *Shaw* (*Crustacé Phyllopode*). Note (*) de M. **Michel Nourisson**, présentée par M. Louis Fage.

Rappel de la morphologie de l'appareil génital ♀. — L'appareil génital ♀ de *Chirocephalus stagnalis* se compose de deux ovaires plus ou moins rectilignes, de deux oviductes, d'un utérus impair ou poche incubatrice. Les deux ovaires s'étendent latéralement du premier au dernier segment abdominal, de part et d'autre du tube digestif. Au niveau du second segment abdominal, chaque ovaire se prolonge latéroventralement par un oviducte qui débouche dans l'utérus par l'intermédiaire d'un orifice en forme de boutonnière dont la hauteur est légèrement supérieure au diamètre d'un ovocyte mûr. La paroi de l'oviducte est constituée par un épithélium prismatique simple qui ne présente aucune différenciation particulière : le massif de hautes cellules obstruant l'entrée de l'utérus, décrit par C. Claus (1) chez *Branchipus torticornis*, n'existe pas chez le Chirocéphale. Annexées à l'appareil génital, deux paires de massifs glandulaires, appelées glandes coquillières, déversent leurs produits de sécrétion dans l'utérus.

Passage des ovocytes dans l'utérus. — En fin de vitellogenèse, laquelle se déroule ainsi que l'a minutieusement décrite N. Fautrez-Firlefyn (2), chez *Artemia salina*, les ovocytes émigrent dans les oviductes où ils demeurent au stade de la métaphase de la première division de maturation. La forme des orifices qui font communiquer les oviductes avec l'utérus ne permettant pas le passage des ovocytes dans la poche incubatrice, ces derniers sont stockés dans les oviductes jusqu'à l'accouplement. En effet, comme cela a déjà été signalé chez plusieurs Phyllopodes [(1), (3), (4), (5), (6), (7)], l'accouplement est indispensable au passage des ovocytes dans l'utérus. Pour les auteurs, cette « ponte » se produit en même temps que l'acte sexuel. D'après E. Kupka (6), elle serait provoquée par la pression qu'exercent les antennes du mâle sur les oviductes de la femelle. En ce qui concerne *Chirocephalus stagnalis*, nous avons observé que ce passage se produit régulièrement 30 mn environ après un accouplement de courte durée. Dans ces conditions, il est difficile d'admettre que la « ponte » résulte du simple fait de l'accouplement. Il est vraisemblable de penser que celui-ci déclenche un processus, dont la nature reste à préciser, qui aboutit à la contraction des muscles de la paroi de l'oviducte et provoque l'expulsion brutale des ovocytes dans l'utérus.

La fécondation et les divisions de maturation. — Comme chez de nombreux Branchiopodes [(1), (3), (4), (8), (9)], la fécondation a lieu dans l'utérus. La pénétration du spermatozoïde dans l'ovule se produit peu de temps après l'arrivée des ovocytes dans la poche incubatrice, vraisemblablement

avant l'expulsion du premier globule polaire. En effet, un quart d'heure après le passage des ovocytes dans l'utérus, nous avons observé des images de fécondation alors que le fuseau de la première division de maturation était encore parallèle à la surface de l'ovocyte, c'est-à-dire avant même que se produisent les modifications qui préludent à l'expulsion du globule polaire, en particulier avant la rotation de 90° du grand axe du fuseau [(2), (4), (8)]. Si la première division de maturation, déjà préparée dès la fin de la vitellogenèse, s'achève aussitôt après la fécondation, l'expulsion du second globule polaire ne s'opère que quelques heures plus tard.

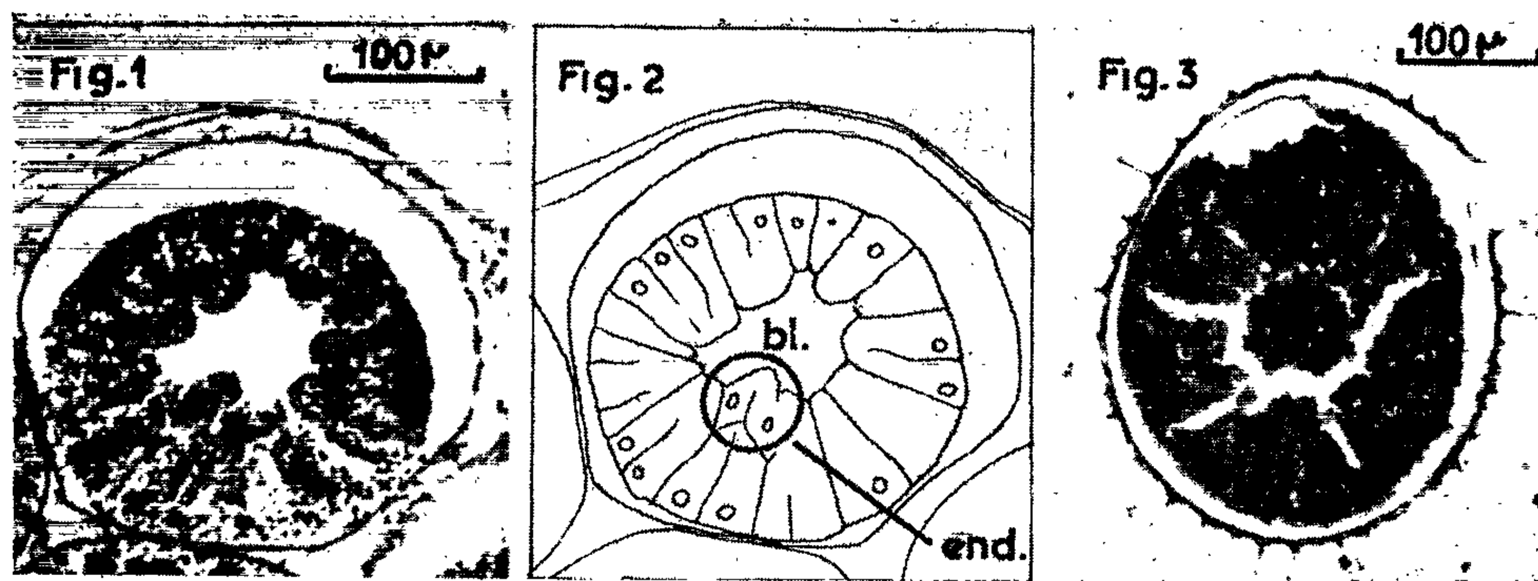


Fig. 1 et 2. — Début de la gastrulation; bl, blastocœle; end, bourgeon endodermique.
Fig. 3. — Gastrula.

La segmentation. — Après l'expulsion du second globule polaire, le pronucléus ♀ s'organise et émigre vers le centre de la cellule où il rejoint le pronucléus ♂. La fusion des pronuclei s'effectue dans les 5 h qui suivent l'accouplement mais, comme l'ont observé plusieurs auteurs [(2), (8), (10), (11)] chez des Phyllopodes de genres voisins, les chromosomes paternels et maternels restent séparés en deux lots distincts pendant toute la durée de l'anaphase de la première division de segmentation. Chez *Artemia salina*, d'après N. Fautrez-Firlefyn, les deux groupes de chromosomes, parvenus au pôle du fuseau, se condensent en deux petits blocs de chromatine qui s'entourent d'une membrane nucléaire puis fusionnent pour donner un noyau unique. Nous n'avons pu, quant à nous, suivre l'évolution de ces chromosomes. Quoi qu'il en soit, la première division de segmentation, qui est totale et égale, donne deux blastomères égaux. Par la suite, les divisions se succèdent à un rythme accéléré et, quelque 12 h après l'apparition des premiers blastomères, le jeune embryon se trouve au stade blastula.

Selon N. Fautrez-Firlefyn (2), chez *Artemia salina*, P. Y. Jen et S. Pai (12) chez *Chirocephalus nankinensis* Shen, à la segmentation totale se superpose une segmentation superficielle. Pour ces auteurs, après le stade blastula, les membranes cellulaires des blastomères disparaissent et le

vitellus envahit le blastocœle. Des membranes cellulaires se reforment alors autour des noyaux situés à la périphérie donnant ainsi naissance à une périblastule typique. Nous n'avons rien observé de semblable chez *Chirocephalus stagnalis*. Chez ce Crustacé, tout comme chez *Branchipus grubei* Dyb ([4]), la blastula se transforme en gastrula par prolifération polaire (*fig.* 1 et 2). Localement, quelques blastomères orientent leur fuseau dans le sens radiaire, ce qui entraîne la formation de cellules qui, progressivement, colonisent la totalité du blastocœle. Les membranes cellulaires n'étant pas toujours visibles, certaines coupes passant par un plan perpendiculaire à ce bourgeon endodermique peuvent évidemment avoir l'aspect d'une périblastule mais on ne saurait s'y méprendre.

Les glandes coquillières commencent à déverser leurs produits de sécrétion dans l'utérus dès le début de la segmentation de l'œuf. 48 h environ après l'accouplement, la jeune gastrule (*fig.* 3), munie de ses coques protectrices, est rejetée à l'extérieur.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) *Arb. Zool. Inst. Wien.*, 6, 1886, p. 1-104.
(2) *Arch. Biol.*, 62, 1951, p. 391-438.
(3) FR. SPANGENBERG, *Z. Wiss. Zool.*, suppl. 25, 1875, p. 1-64.
(4) A. BRAUER, *Abhandl. König. Akad. Wiss. Berlin*, 1892, p. 1-66.
(5) R. MÜLLER, *Revue suisse Zool.*, 26, 1918, p. 361-408.
(6) E. KUPKA, *Zool. Anz.*, 132, 1940, p. 130-139.
(7) J. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 647.
(8) F. HSÜ, *Cellule*, Louvain, 44, 1935, p. 235-250.
(9) H. J. LINDER, *J. Morph.*, 104, n° 1, 1959, p. 1-60.
(10) C. ARTOM d'après N. FAUTREZ-FIRLEFYN, *Biologica*, 1, 1908, p. 495-514.
(11) E. KUPKA, *Osterr. Zool. Z. Wien*, 2, 1949, p. 152-158.
(12) P. Y. JEN et S. PAI, *Exp. Cell. Res.*, suppl. 1, 1949, p. 537-539.

(*Laboratoire de Biologie, Faculté des Sciences, Nancy.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Régénération de l'uretère primaire chez la Grenouille agile* (Rana dalmatina *Bon.*). Note (*) de MM. **Roger Cambar, Jean-Daniel Gipouloux** et Mme **Jacqueline Garcin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les cellules de l'uretère primaire fonctionnel sont aptes à subir une deuxième migration, lorsqu'elles sont expérimentalement placées, en situation typique, chez un embryon plus jeune, privé de son propre blastème urétéral ([1]). Elle n'ont donc pas perdu le pouvoir de migration dont elles ont déja fait preuve au cours de l'édification du conduit.

La conservation de cette aptitude chez un embryon relativement âgé suggère que ces cellules peuvent être capables, si une portion d'uretère est enlevée, de régénérer la partie manquante. Dans l'affirmative, il est intéressant de préciser les modalités de cette régénération. Quelles cellules en seraient responsables ? Celles voisines du niveau antérieur ou du niveau postérieur de la section, ou les deux à la fois ? La réponse est donnée par des expériences d'ablation partielle du conduit urétéral.

Les ablations sont effectuées sur des embryons de *Rana dalmatina*, au stade 25 de Cambar et Marrot (longueur : 6,6 mm) ([2]). Dans une première série, un fragment d'uretère primaire d'une longueur de 200 μ (soit approximativement 1/8e de la longueur totale) est prélevé dans une région moyenne du conduit. Dans une deuxième série, la longueur du fragment prélevé (800 μ) représente environ la moitié de la longueur de l'uretère primaire.

Résultats. — Dans chaque série expérimentale, deux portions d'uretère persistent, l'une antérieure, l'autre postérieure, séparées par la région privée de conduit. Au cours des trois jours qui suivent l'opération, l'évolution de l'uretère est identique dans tous les cas. L'extrémité postérieure de la première portion et l'extrémité antérieure de la seconde sont constituées, chacune, par un massif cellulaire compact, sorte de « bouchon » cicatriciel, qui obstrue la lumière de l'uretère primaire. Ce massif, long de 60 à 70 μ, contient une trentaine de cellules qui, bien qu'appartenant à l'uretère, ont perdu les caractères des cellules urétérales : elles sont peu cohérentes et de forme globuleuse. La partie antérieure de l'uretère est fortement distendue par le liquide que filtre le pronéphros, et dont l'écoulement est empêché par le massif cicatriciel obturant la lumière du conduit.

Dès le 4e jour après l'opération, les résultats changent selon l'étendue de l'ablation. Si celle-ci est minime, une languette cellulaire apparaît dans la région privée d'uretère primaire; elle réunit les deux extrémités de l'uretère primaire intact. Cet étroit cordon comprend 30 à 40 cellules,

nombre correspondant à celui des cellules du massif cicatriciel antérieur. Celui-ci a totalement disparu, alors que son homologue postérieur n'a pas changé d'aspect. Ce cordon constitue un véritable régénérat, édifié uniquement à partir du massif cicatriciel antérieur. Si l'ablation est plus étendue, un cordon identique est observé, mais sa longueur n'excède pas 500 μ; il n'atteint donc pas l'extrémité de la partie postérieure de l'uretère. Le bouchon cicatriciel de cette dernière persiste inchangé. Dans les deux cas, à partir du 5e jour après l'opération, le nombre des cellules du cordon néoformé augmente rapidement. En même temps, les cellules constitutives se disposent radiairement autour d'une lumière virtuelle centrale (structure prétubulaire).

Dans le premier type d'ablation, le liquide accumulé dans la portion antérieure de l'uretère s'infiltre entre les cellules du régénérat. Ce dernier acquiert ainsi la structure tubulaire typique de l'uretère primaire. La régénération est donc totale et la restauration de l'état fonctionnel se traduit par la disparition progressive de l'hydronéphrose.

Au contraire, dans le deuxième type d'opération, le régénérat reste court (plus long pourtant que dans le premier cas) et aveugle à son extrémité postérieure. Il est progressivement atteint par l'hydronéphrose. La régénération totale est désormais impossible.

Conclusion. — Ces expériences mettent en évidence le pouvoir de régénération de l'uretère primaire. On observe d'abord la dédifférenciation des cellules urétérales voisines du niveau de section (formation des massifs cicatriciels antérieur et postérieur), puis la mobilisation des cellules dédifférenciées appartenant au seul massif cicatriciel antérieur. Par migration, celles-ci édifient le régénérat, lequel s'organise en tube, puis devient fonctionnel, grâce à l'action du liquide filtré par le pronéphros. Cette migration des cellules urétérales s'effectue exclusivement en direction postérieure, comme il est observé au cours de l'organogenèse de l'uretère. En effet, le massif cicatriciel postérieur ne prend aucune part à la régénération. Néanmoins, l'étendue de la migration est limitée à 500 μ environ.

Cette limitation de la régénération s'explique par l'intervention de facteurs déterminant la migration des cellules urétérales. Ces facteurs sont issus des territoires cellulaires avoisinant l'uretère primaire et sont épuisés ou, tout au moins, considérablement affaiblis après une première migration des cellules urétérales ([3]).

Si une lésion affecte l'uretère primaire, les cellules urétérales, voisines de cette lésion, deviennent dédifférenciées. De ce fait, douées à nouveau du pouvoir de migration qu'elles possédaient dans le blastème générateur de l'uretère primaire, elles sont mobilisées, mais rencontrant un substrat « usé » (d'où les facteurs favorisant la migration ont disparu), elles ne peuvent émigrer en direction postérieure que sur une faible longueur (inférieure à 500 μ).

L'uretère primaire est donc capable d'une régénération, mais l'ampleur de celle-ci est limitée par la déficience des facteurs extérieurs à l'uretère primaire qui ont déjà joué un rôle décisif dans l'édification de cet organe.

(*) Séance du 7 mai 1962.
(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2658.
(2) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 88, (2), 1954, p. 168-177.
(3) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3643.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIOLOGIE. — *Facteurs exogènes indispensables de l'utilisation du calcium.* Note (*) de M. **Paul Louis Fournier** et M[lle] **Yvonne Dupuis** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Divers troubles sanguins, nerveux, osseux, endocriniens, liés à une insuffisance d'utilisation calcique, apparaissent chez le jeune Rat si le régime, bien composé, de teneur normale en calcium, ne contient pas de la vitamine D ou l'un quelconque des « composés de structure » dont le type est le lactose. Ces composés doivent donc être considérés comme indispensables.

Un régime bien composé, offrant notamment le calcium dans des conditions de quantité et d'équilibre convenables, n'assure pas les fonctions calciques essentielles ([2]). Il s'ensuit, chez le Rat, un état pathologique grave. La description des troubles observés ainsi que leur prévention font l'objet de la présente Note.

Troubles consécutifs a une insuffisance d'utilisation calcique. — Dès le sevrage, 24 rats albinos provenant de l'élevage du laboratoire reçoivent un régime « témoin » de composition centésimale suivante : caséine purifiée, 18; huile d'arachide, 8; amidon de blé, 69; mélange salin, 3; PO_4H_2K, 0,5; mélange vitaminique, 1; acétate d'axérophtol, 0,0002; O_2Ti, 0,5. En dépit de la présence dans ce régime d'une quantité optimale de calcium (580 mg de calcium pour 100 g; rapport calcium/phosphore : 1,6), les rats présentent divers troubles consécutifs à une insuffisance de l'utilisation du calcium :

1° *Perturbations de la composition du sang : l'hypocalcémie.* — Après trois semaines de ce régime, tous les rats présentent une chute de la calcémie qui, du niveau initial normal de 102 mg/l, s'abaisse à 65 mg. Puis, jusqu'à la fin de l'expérience, pendant plus de trois mois, la calcémie reste fixe à ce bas niveau de 65 mg (graphique).

L'abaissement du calcium sanguin porte sur la fraction ionisée. On note, en effet, un allongement considérable de la durée nécessaire à la coagulation du système coagulant auquel le sérum examiné participe à titre d'apport calcique ([3]). Et des mesures effectuées après ultrafiltration montrent que le calcium ionisé ne compte plus que pour 1/7[e] du calcium total, alors que, normalement, il en représente la moitié (tableau).

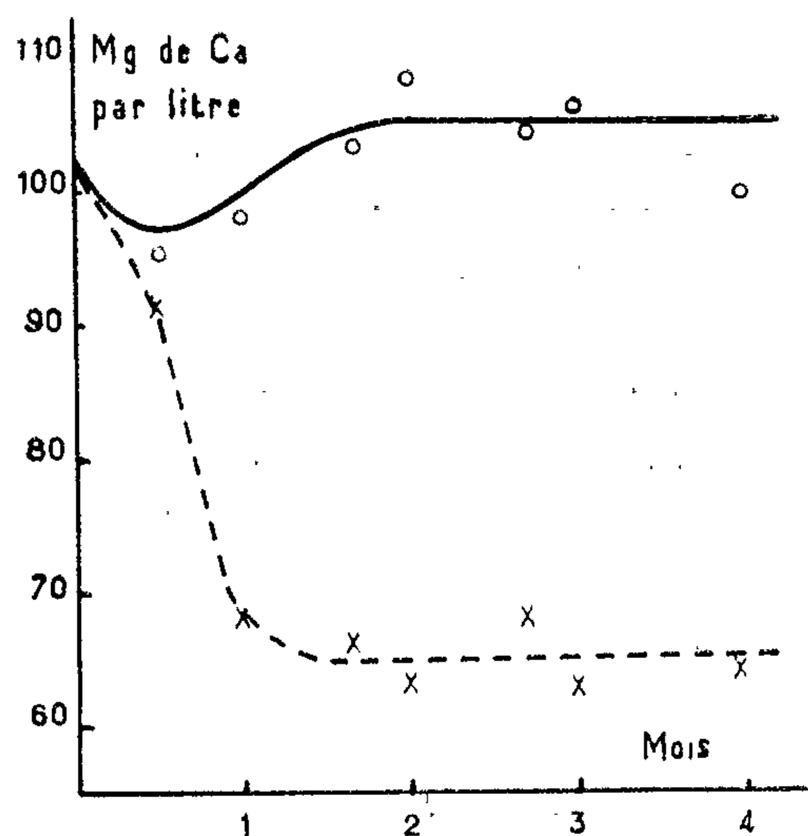
Durée de l'expérience.....	1 mois.		4 mois.	
Nature des régimes.......	Témoin.	Lactose.	Témoin.	Lactose.
Calcium sérique (mg/l) :				
Total........................	68 ± 7	106 ± 9	63 ± 5	100 ± 7
Ionisé { ultrafiltrable..........	10	55	–	–
Ionisé { exprimé en un temps de coagulation ([3])......	> 6'	1'28"	–	–
Capacité chronaxique (mµF) :				
Extension....................	63 ± 7	23 ± 1	46 ± 5,5	25 ± 1,5
Flexion......................	77 ± 11	44 ± 5	57 ± 8,5	43 ± 3

Les diverses conséquences de l'effondrement de la teneur du sérum en calcium ionisé sont les suivantes :

— la diminution de la coagulabilité du sang;

— des anomalies du fonctionnement neuromusculaire. Des spasmes tétaniques apparaissent au moment du sacrifice, sous anesthésie. Des mesures de chronaxie indiquent des modifications importantes et durables de la conductibilité neuro-musculaire (tableau).

Chez ces animaux, des changements de la teneur du sérum en phosphore minéral et en acide citrique sont aussi observés ([4]).





Graphique. — Variation de la calcémie.
-- -- × -- -- × régime « témoin »; ——o——o—— régime « lactose ».
Photographies : *En haut*, parathyroïde normale d'un rat au régime « lactose »; *en bas*, parathyroïde hypertrophiée d'un rat au régime « témoin ».

2° *Troubles osseux.* — Les anomalies de la morphologie et de la composition chimique des os longs, importantes, ont fait l'objet de rapports séparés [([2]), ([4])]. On note aussi des modifications de l'activité phosphatasique ([5]). Ces troubles rappellent ceux du rachitisme expérimental.

3° *Modifications de la parathyroïde.* — Tous les animaux « témoins » présentent une hypertrophie de cette glande (photographie).

Ces rats qui reçoivent des quantités normales de calcium, présentent des signes pathologiques graves rencontrés aussi dans des circonstances bien différentes, soit chez des animaux parathyroïdectomisés, soit chez des animaux carencés en calcium. Dans tous les cas, une mauvaise utilisation

du calcium est en cause. L'existence de parathyroïdes hypertrophiées chez des animaux qui réagissent comme s'ils étaient privés de ces glandes est digne de remarque.

PRÉVENTION DES TROUBLES LIÉS A UNE MAUVAISE UTILISATION CALCIQUE. — Divers corps introduits dans le régime protègent le Rat de l'apparition de tous les symptômes précédemment décrits. Ils accroissent l'absorption et la rétention du calcium; ils normalisent son utilisation.

Puisque de l'absence dans la ration de certains corps découlent divers désordres fonctionnels, mais que la présence de l'un de ces corps suffit à maintenir l'état normal, c'est que l'animal ne peut se passer de ce corps, c'est-à-dire qu'il lui est indispensable.

Quels sont les corps indispensables à l'utilisation du calcium?

1° La vitamine D, dont l'action antirachitique est classique. Pour le Rat qui reçoit un régime complet et équilibré, le caractère indispensable de la vitamine D n'a été reconnu que récemment (6).

2° Des composés réunis dans un groupe de « composés de structure » [(7), (8)] :

a. le lactose en est le type. Introduit en proportion de 20 % dans le régime précédemment décrit, le lactose prévient l'apparition de tous les troubles sanguins, nerveux, osseux, parathyroïdiens (graphique, tableau, photo : lot « lactose »);

b. divers composés naturels : inositol, mannitol, glucosamine, ainsi que le raffinose; des corps synthétiques comme le L-xylose [(5), (9)].

Il est très probable que tous les autres corps rangés dans les « composés de structure » du fait de leur activité remarquable sur l'absorption du calcium sont aussi des facteurs exogènes, indispensables, de l'utilisation du calcium. Ces composés sont nombreux, divers, interchangeables au point que leur rôle semble indépendant de leur nature.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) Cette Note fait état de résultats fournis par Mme H. Mazoué et M. P. Chauchard; de M. J. P. Soulier; M. J. Delaville; M. J. Bescol et M. J. Racadot.

(2) Y. DUPUIS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2587.

(3) J. P. SOULIER et J. CROSNIER, *Presse médicale*, 66, 1958, p. 617.

(4) Y. DUPUIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3427.

(5) Y. DUPUIS et P. FOURNIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3136.

(6) H. STEENBOCK et D. C. HERTING, *J. Nutr.*, 57, 1955, p. 449.

(7) P. FOURNIER, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 718.

(8) P. FOURNIER et Y. DUPUIS, *Bull. Soc. Sc. d'Hyg. alim.*, 48, 1960, p. 33.

(9) Y. DUPUIS et P. FOURNIER, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, séance du 10 février.

(*Physiologie des Vitamines*, 16, *rue de l'Estrapade, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Étude* in vitro *de l'incorporation par le tissu adipeux d'acide palmitique marqué; influence de l'insuline et de l'adrénaline* (1). Note (*) de M. **Paul di Costanzo**, transmise par M. Henri Hermann.

Les effets globaux sur le métabolisme du tissu adipeux de l'insuline et de l'adrénaline ont été observés bien souvent. Nous avons eu pour but dans ce travail l'étude de la captation des acides gras par le tissu adipeux et la recherche des voies empruntées pour la synthèse des triglycérides, connaissance nécessaire pour la compréhension des mécanismes métaboliques et du contrôle hormonal.

Mode opératoire et techniques (1). — Des fragments de 200 à 300 mg de tissu adipeux épididymaire de Rats à jeun, sacrifiés par décapitation sont placés dans des fioles à incubation contenant 6 ml de solution de sérum albumine de bœuf à 3 % dans du liquide de Krebs-Ringer bicarbonaté (K-R-B) et 20 mg de palmitate de sodium tritié, ajustée à pH 7 et homogénéisée à 37° pendant 30 mn auparavant. La radioactivité totale est de 150 000 imp/mn. L'incubation dure 3 h dans un appareil de Warburg.

Sur chaque animal, à fin de comparaison on pratique :

— un témoin : tissu adipeux incubé sans addition d'hormones;

— trois expériences : la première avec adjonction de 5 U. I. d'insuline la seconde avec, outre l'insuline, du glucose à la concentration de 1/1000e dans le milieu; la troisième avec 0,05 μg d'adrénaline. Les hormones placées dans le bras latéral ne sont transférées dans le milieu qu'après 15 mn d'équilibration.

A la fin de l'incubation les flacons sont placés dans de la glace pilée pour arrêter l'activité enzymatique, le tissu est prélevé, essoré, lavé plusieurs fois : 5 mn dans 50 ml de K. R. B. + 3 ml de sérum albumine à 6 %, puis trois fois 5 mn dans 50 ml de K. R. B. seul. Tous les acides gras contaminants restés à la surface sont enlevés sans qu'il y ait passage d'acides gras tissulaires. Le tissu est extrait au méthylal/méthanol 4/1 v/v, le liquide de lavage et le milieu restant ont été extraits dans quelques cas par la méthode de Bloor pour un bilan de radioactivité. Les extraits lipidiques totaux sont mis en solution dans le mélange : PPO 4 g/POPOP 0,1 g/toluène 1 l, et comptés au « Tracerlab Scintillator Counter »; on exprime les résultats en imp/mn/mg.

Deux chromatographies successives sur couches minces avec des éluants différents permettent la séparation complète, en particulier celle des monoglycérides, des acides phosphatidiques et des phospholipides. Dans les deux cas le support est du Kiesselgel G Merck de 250 μ d'épaisseur, l'extrait lipidique en solution dans le chloroforme/méthanol 1/1 v/v est appliqué à raison de 40 mg par plaque et l'on révèle avec des vapeurs d'iode. Le premier éluant : éther de pétrole/éther sulfurique/acide acétique 90/30/1 v/v,

permet, après 20 mn de migration, la séparation des diverses fractions, seuls les monoglycérides et les phospholipides restent ensemble à l'origine (*fig.* 1). Les fractions sont éluées après grattage et l'on

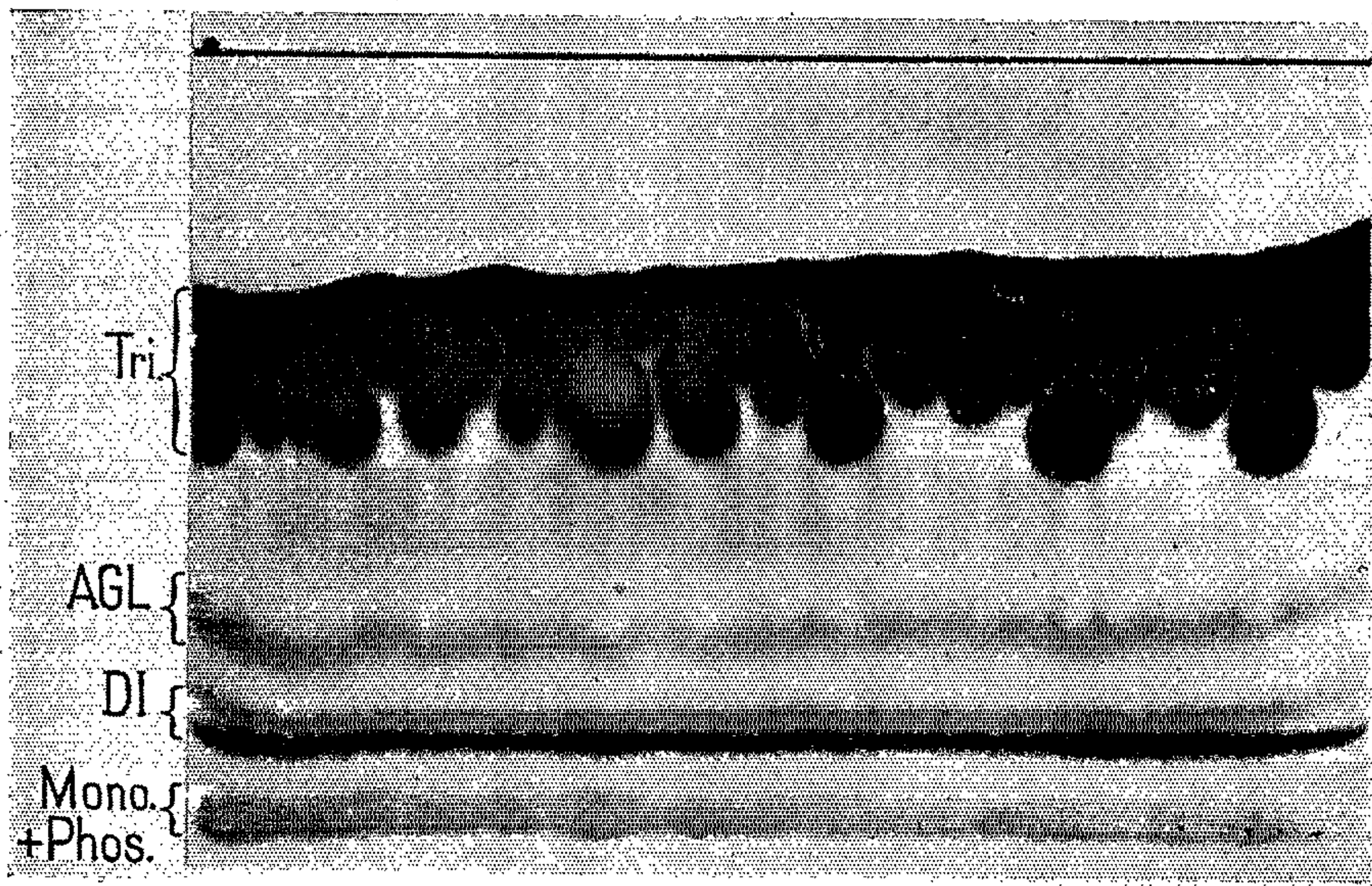


Fig. 1.

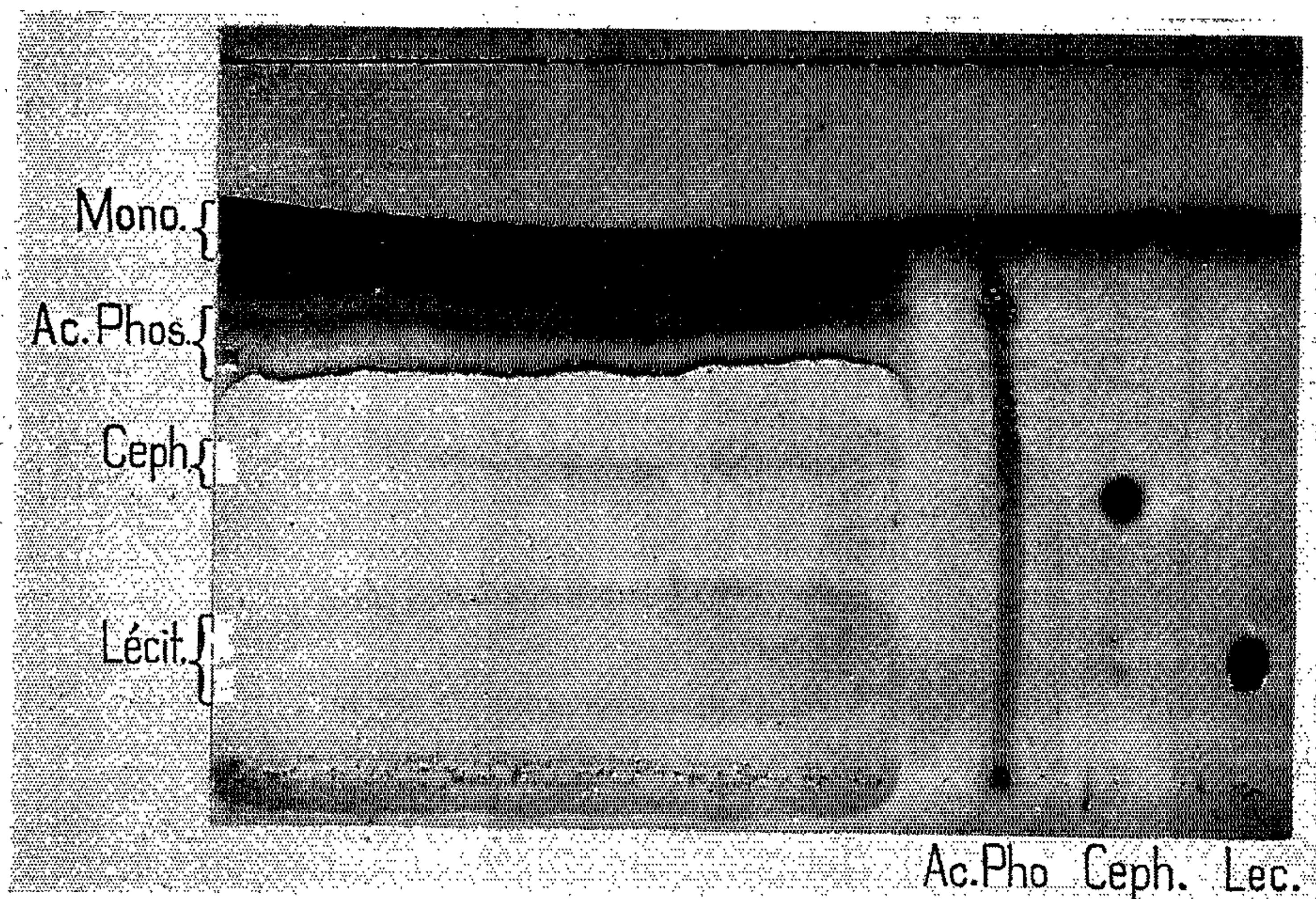
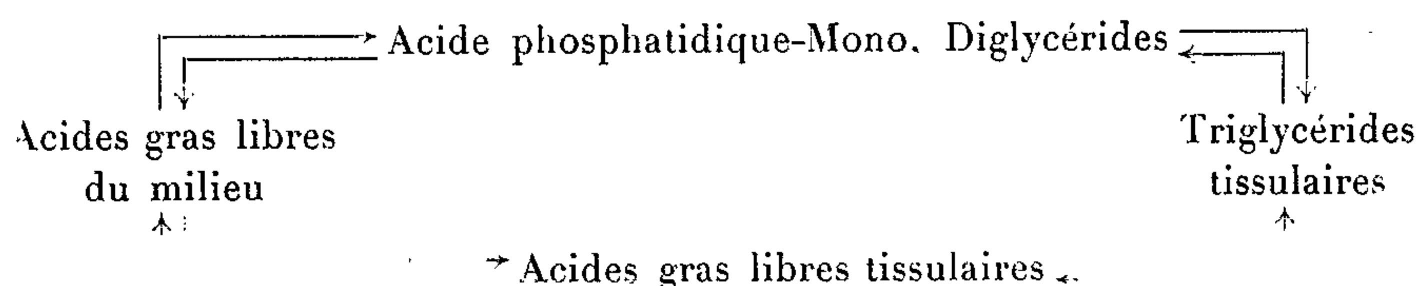


Fig. 2.

rechromatographie la dernière fraction avec le mélange : chloroforme/méthanol/eau 65/25/4, la séparation est obtenue en 45 mn (*fig.* 2). Les fractions sont récupérées, transférées dans des capsules tarées, puis comptées au scintillateur après pesées.

Résultats. Discussion. — D'une façon générale et quelles que soient les conditions expérimentales on note en ce qui concerne la radioactivité des constituants lipidiques que les triglycérides ont la plus faible activité, 489 imp/mn/mg; ceci s'explique simplement par leur importance pondérale. Il est intéressant de noter l'activité proportionnellement importante des monoglycérides, 20577 imp/mn/mg et des diglycérides, 15131 imp/mn/mg et de l'acide phosphatidique, 11491 imp/mn/mg. Ces constituants apparaîtraient donc comme des étapes intermédiaires dans la synthèse des triglycérides, ce qui viendrait à l'appui des résultats de Steinberg et coll. ([2]). Comme par ailleurs la radioactivité des acides gras libres du tissu est relativement faible, 1558 imp/mn/mg, on peut penser qu'il n'y a pas transfert dans le milieu mais incorporation directe dans les glycérides. Selon l'hypothèse émise par Kerpel et coll. ([3]), il pourrait exister des compartiments métaboliques différents, mais les acides gras libres ne constitueraient pas un pool intermédiaire important. Les voies métaboliques pourraient être schématisées ainsi :



Dans ce travail préliminaire nous ne retiendrons que peu de choses en ce qui concerne les influences hormonales, si ce n'est une chute d'activité dans toutes les fractions : pour l'insuline : tri, 43; di, 2015; mono, 1636; acide phosphorique, 1497; pour l'adrénaline : tri, 46; di, 599; mono, 502; acide phosphorique, 4510 imp/mn/mg. Pour l'insuline les acides gras libres tissulaires ont une radioactivité augmentée : 3 353 imp/mn/mg. Et surtout le fait que l'adrénaline semble favoriser l'incorporation des acides gras dans les phospholipides du tissu : témoin, 959; adrénaline, 7 822 imp/mn/mg. Ce fait dont nous ne pouvons ici dégager la signification sera étudié ultérieurement systématiquement.

(*) Séance du 30 avril 1962.

([1]) Travail fait au Laboratoire de Physiologie animale de la Faculté des Sciences de Dijon.

([2]) M. Rodbell, *J. Biological Chem.*, 6, 1960, p. 235.

([3]) D. Steinberg, M. Vaughan et S. Margolis, *J. Biological Chem.*, 6, 1961, p. 236.

([4]) S. Kerpel, E. Shafrir et B. Shapiro, *Biochim. Biophys. Acta*, 46, 1961.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *L'équation de Rayleigh et ses modifications dans un œil par adaptation colorée de l'autre.* Note (*) de MM. **Harutake Matsuo** et **François Parra**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Après avoir déterminé la meilleure des conditions d'égalisation chromatique de deux plages dans les deux cas : d'une séparation horizontale puis verticale, on mesure la quantité de lumière rouge qu'il convient de retrancher ou d'ajouter à l'une des plages afin de rétablir l'équation obtenue par un œil et détruite par adptation de l'autre.

L'équation de Rayleigh est une égalisation chromatique entre deux plages jaunes, l'une monochromatique et l'autre obtenue par addition de radiations rouge et verte ([1]).

L'étude des conditions de comparaison de ces deux plages présente un intérêt évident pour la réalisation des équations colorimétriques et justifie la première partie de ce travail, qui constitue une manière de préambule. Dans cette première phase, on a mesuré la précision de l'égalisation des deux plages d'un champ circulaire, séparées : soit par un diamètre horizontal, soit par un diamètre vertical, en déterminant, après un grand nombre de mesures, l'écart-type σ. Celui-ci est obtenu en faisant varier à luminance constante les proportions de rouge et de vert, le jaune demeurant fixe. L'écart σ est exprimé ici en pourcentage de la composante rouge sur laquelle on agit pour détruire et rétablir l'équation.

Les résultats obtenus sont les suivants : avec la ligne horizontale, $\sigma = 1{,}08\ \%$; avec la ligne verticale : $\sigma = 0{,}92\ \%$.

Ces résultats semblent indiquer une meilleure précision avec une ligne de séparation verticale.

La partie essentielle de l'expérimentation concerne l'adaptation colorée de l'œil gauche, successivement, par des lumières sensiblement identiques à l'une des deux composantes de l'addition.

Le processus est le suivant : on adapte l'œil gauche par la lumière rouge et l'on observe la rupture d'équation, obtenue au préalable par l'œil droit. On rétablit, toujours avec l'œil droit, l'égalisation, à luminance constante en agissant simultanément sur les composantes verte et rouge, ce que permet l'appareil ([2]), tandis que la plage contiguë, jaune de référence demeure fixe. On mesure alors la quantité de rouge qu'il faut retrancher ou ajouter pour rétablir l'égalité. Naturellement, la quantité de vert qu'il faut, inversement ajouter ou retrancher s'en déduit, si besoin est, par un simple calcul d'après les constantes de l'appareil.

Le même processus a été utilisé avec la lumière verte d'adaptation, ce qui a permis de constater et de mesurer l'inversion du phénomène précédent.

Les résultats sont encore exprimés ici en pourcentage de la composante rouge figurant dans l'addition.

On a obtenu : pour l'adaptation par le rouge, — 1,3 % de rouge; pour l'adaptation par le vert, + 0,69 % de rouge.

Le signe — du premier résultat indique une diminution de la composante rouge pour rétablir l'équation et semble impliquer un accroissement de sensibilité à cette couleur ou une diminution au vert. Le signe + signifie un apport de rouge dans le cas d'adaptation par le vert.

Les conditions d'expérience étaient les suivantes : dans les deux phases on a opéré avec un champ circulaire de 3°26′, un éclairement rétinien de 3 300 trolands (on rappelle que le Troland est le produit LS de la luminance L) exprimée en candélas par mètre carré par la surface S de la pupille exprimée en millimètres carrés).

Les primaires utilisées dans l'appareil sont des filtres dont la courbe de répartition spectrale est connue ainsi que leur position dans le diagramme XYZ de la C. I. E. Le blanc est l'étalon A.

En conclusion, les résultats semblent prouver que, contrairement à l'opinion généralement admise, l'adaptation colorée d'un œil peut modifier les équations obteunes avec l'autre.

(*) Séance du 7 mai 1960.

(1) Y. Le Grand, *Optique physiologique*, II (*Lumière et Couleurs*), p. 326.

(2) F. Parra, *Revue d'Optique*, 41, 1962.

(*Muséum national d'Histoire naturelle,*
Laboratoire de Physique appliquée aux Sciences naturelles,
43, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

NEUROPHYSIOLOGIE APPLIQUÉE. — *Interprétation des effets de la stimulation du thalamus de l'Homme par chocs isolés.* Note (*) de M. **Gérard Guiot**, Mmes **Denise Albe-Fessard** et **Geneviève Arfel**, MM. **Étienne Hertzog**, **Guy Vourc'h**, **Jules Hardy**, **Patrick Derome** et **Pierre Aléonard**, présentée par M. Robert Courrier.

Lorsque, à l'occasion d'interventions neurochirurgicales avec repérage stéréotaxique, des stimulus isolés, de durée brève, sont appliqués dans le thalamus de l'Homme, des réponses motrices peuvent être déclenchées. L'origine de ces réponses est controversée. Sont-elles dues à la stimulation du thalamus lui-même, ou simplement à la diffusion du courant stimulant aux fibres corticospinales voisines, cheminant dans le bras postérieur de la capsule interne?

Pour résoudre ce problème, deux séries de stimulation ont été effectuées chez un sujet (opéré sous Viadril) pour lequel deux trajectoires de coagulation devaient être utilisées, l'une intra-thalamique, à 18 mm de latéralité, l'autre d'abord juxta, puis intra-capsulaire, à 21 mm (*fig.* 1). On a employé à cet effet l'électrode bipolaire concentrique qui nous sert habituellement à dériver les activités évoquées [1], afin que soit tout d'abord précisée la position de l'électrode

1° Des stimulations *monopolaires* étagées ont été pratiquées en prenant pour cathode l'anneau externe (couronne de 600 μ de diamètre) et pour anode une plaque métallique placée au contact des téguments. Quelques réponses musculaires claires ont été recherchées (les mêmes pour les deux trajectoires) au niveau du membre inférieur (MI), du tronc, du membre supérieur (MS) et de la face. Puis une paire d'électrodes myographiques a été insérée dans chacun des muscles repérés. Les seuils de stimulation ont été déterminés pour une onde carrée de 2 ms et les latences mesurées. Les résultats les plus significatifs sont résumés dans la figure 2.

a. Les latences sont courtes : 29 ms pour l'extenseur commun des orteils (MI); 14,5 ms pour un muscle large de l'abdomen; 18 ms pour un fléchisseur des doigts (MS); 9 ms pour un muscle de la commissure buccale (approximation de ± 1 ms).

b. Ces latences sont identiques pour le même muscle, que l'électrode soit dans le thalamus (L. 18) ou dans la capsule interne (L. 21).

c. Le seuil est nettement plus élevé lorsque l'électrode est intra-thalamique (6,8 V pour l'extenseur des orteils, 10,8 V pour le fléchisseur des doigts) que lorsqu'elle est intra-capsulaire (respectivement 3,4 et 2,7 V pour ces deux muscles, *fig.* 2).

Ajoutons enfin que la stimulation capsulaire provoque des réponses mieux localisées.

2° Pour un point déterminé de chaque trajectoire une stimulation *bipolaire* a été appliquée, en utilisant cette fois l'électrode concentrique dont les extrémités ne sont séparées que de 750 μ. Dans ces conditions un choc isolé intra-thalamique de 2 ms et 40 V a été totalement inefficace.

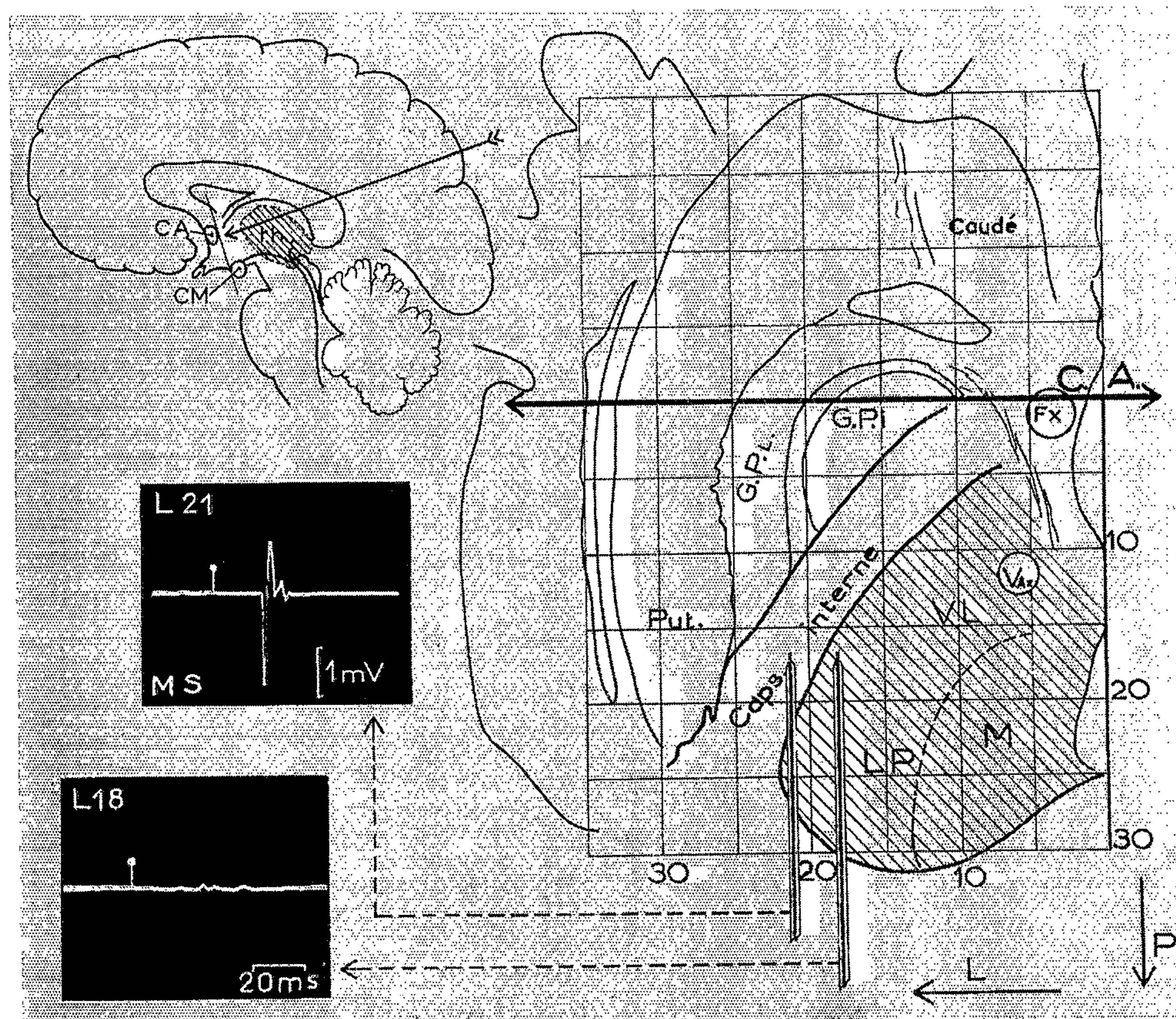


Fig. 1.

A droite : coupe schématique dans un plan perpendiculaire à la ligne de base CA-CM. Ce plan contient les deux trajectoires dont la direction est indiquée par la flèche dans le schéma *en haut et à gauche;* il coupe les noyaux latéral postérieur (LP), ventral latéral (VL) et médian (M). La droite CA (intersection de ce plan avec le plan frontal contenant CA-CM) est l'origine des ordonnées (P). Les deux électrodes sont arrêtées à la même profondeur (P 17), là où deux stimulations bipolaires identiques ont été appliquées; le résultat est figuré *en bas à gauche* (enregistrement dans le fléchisseur des doigts). La stimulation capsulaire (L 21) est efficace alors que la stimulation thalamique (L 18) ne l'est pas.

Au contraire, appliqué dans la capsule interne, ce type de stimulation bipolaire a provoqué pour 7,5 V une réponse très localisée du fléchisseur des doigts (*fig.* 1).

En conclusion : 1° Des effets moteurs ne peuvent être obtenus à partir des structures thalamiques stimulées par des chocs uniques relativement

brefs; s'ils surviennent, ils sont le résultat d'une diffusion du courant à la capsule interne.

2° Les seuils bas correspondent à une trajectoire intra-capsulaire; on peut donc par la détermination des seuils de stimulation, évaluer la proximité de la voie pyramidale.

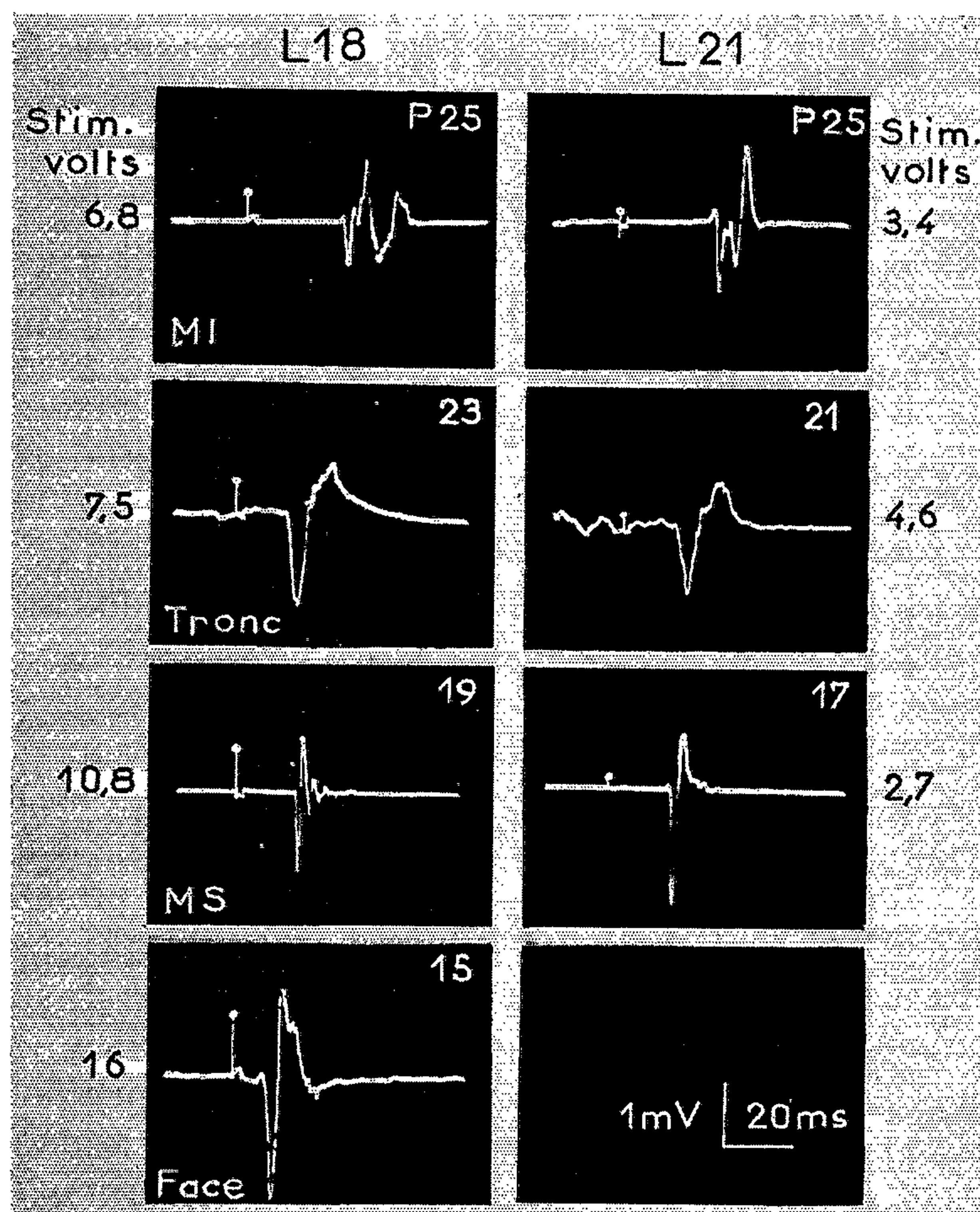


Fig. 2. — (*Voir* le texte.)

Les données précédentes nous ont en outre permis de calculer, par des mesures différentielles, la vitesse de conduction des fibres descendantes les plus rapides; elle est, entre les niveaux des membres supérieur et inférieur de 55 M/s, c'est-à-dire légèrement supérieure à celle des fibres les plus rapides de la voie spinale ascendante (45 M/s) que nous avons pu mesurer chez d'autres malades.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) D. ALBE-FESSARD, G. ARFEL et coll., *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2412.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S., Service de Neuro-Chirurgie du Centre Médico-Chirurgical Foch, Suresnes, Paris.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Examen de populations de l'Isopode marin* Sphæroma serratum *aux limites méridionales de son extension.* Note (*) de M. **Henri Hoestlandt**, présentée par M. Louis Fage.

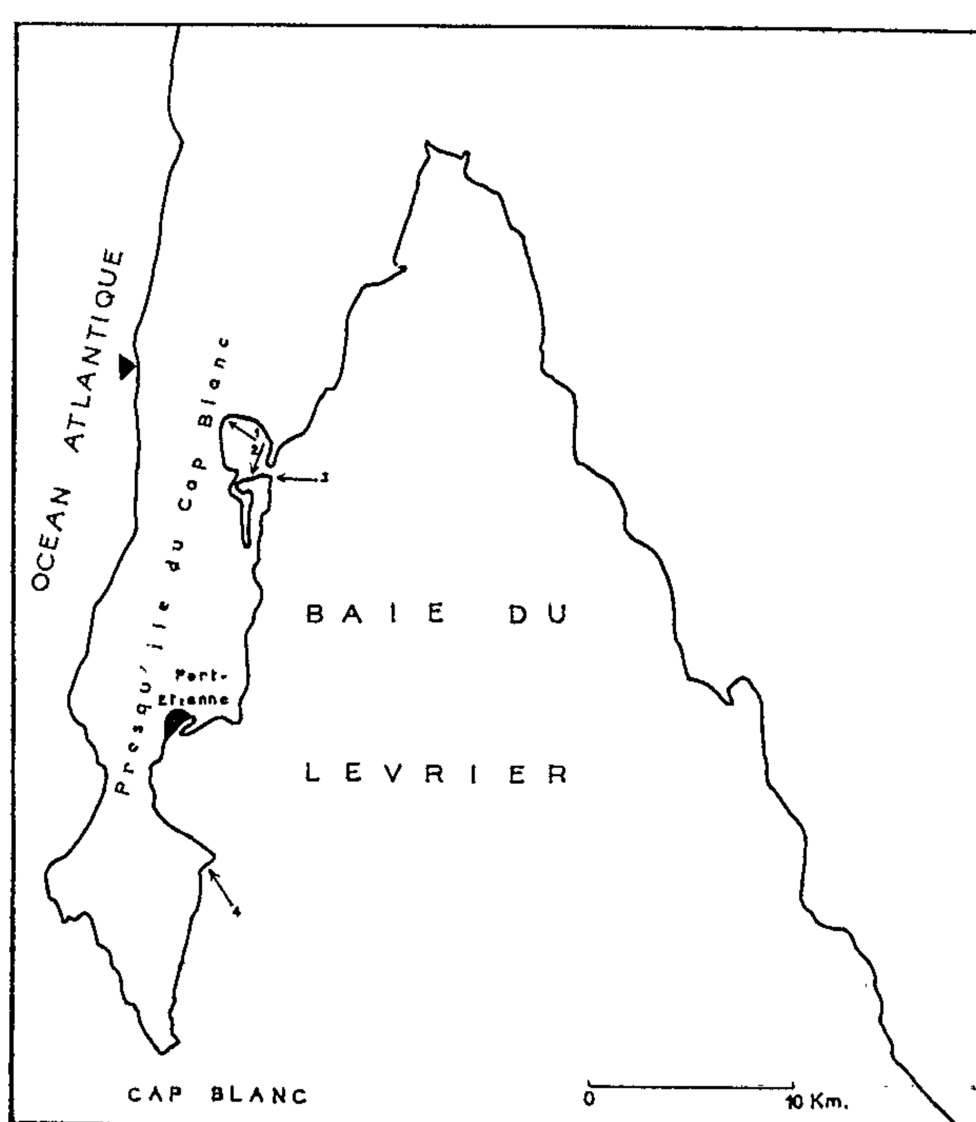
Vers le Sud, *Sphæroma serratum* atteint la côte mauritanienne, ce qui peut être expliqué par les conditions climatiques. Les populations de Mauritanie sont riches en mutants polychromatiques, alors qu'à leur limite septentrionale (Irlande, Pays de Galles, Boulonnais) et occidentale (Madère, Ouest canarien) elles ne comportaient qu'un petit nombre de mutants.

Le polychromatisme génétique des populations de l'Isopode flabellifère, *Sphæroma serratum* (Fabricius), a fait l'objet de nombreuses recherches antérieures sur les côtes Est de l'océan Atlantique ([1]) et sur celles d'archipels atlantiques (Açores, Madère, Canaries) ([2]). Aux limites septentrionales d'extension de l'espèce (Nord-Ouest de l'Irlande, Pays de Galles, Boulonnais) ainsi qu'aux limites occidentales (Madère, Ouest canarien), les types raciaux devenaient de moins en moins nombreux; il était donc souhaitable d'examiner des populations vivant aux limites méridionales.

En 1961, nous avons prospecté les côtes africaines du Maroc, de la Mauritanie, du Sénégal, ainsi que celles de l'archipel du cap Vert. *Sphæroma serratum* descend jusqu'à la côte mauritanienne, comme on l'avait signalé antérieurement ([3]); nous n'avons pas rencontré ce Sphérome au Sénégal ni dans l'archipel du cap Vert. L'extension géographique de l'espèce ne semble dépendre que des conditions thermiques des eaux marines littorales. Sur la côte marocaine, la remontée d'eaux froides profondes maintient une température relativement basse des eaux côtières, depuis la région de Tanger jusqu'au cap Juby ([4]); les températures maximales se situent en automne et ne dépassent pas 18 à 20°C, ce qui correspond à la moyenne annuelle de la température côtière des archipels madérien et canarien ([5]). Ces eaux littorales marocaines longent le Rio de Oro, en se réchauffant lentement, et parviennent sur la côte de Mauritanie : à Port-Étienne, le maximum de température est atteint en septembre avec la moyenne de 24°C ([6]). Au Sénégal, l'influence des eaux marocaines est plus faible et les eaux littorales d'automne s'élèvent à 27 ou 28°C ([7]). Aux îles du cap Vert, la température atteint 26 à 27°C ([8]). *Sphæroma serratum* semble donc inapte à vivre dans des eaux dont la température dépasse 24 à 25°C, alors qu'à l'opposé il ne peut subsister dans des eaux inférieures à une température minimale de 9°C en avril ([9]), comme nous l'avons constaté aux limites septentrionales d'extension.

Dans la présente Note, nous n'abordons que l'examen des populations de Mauritanie. Sur la côte mauritanienne, les fortes vagues atlantiques donnent naissance à une « barre » côtière qui ne laisse guère subsister d'abris favorables à une installation dense de l'espèce (nous n'avons trouvé que trois *Sphæroma serratum* en la station figurée par un triangle noir

sur la carte ci-jointe). D'autre part, l'accès de la côte étant très difficile par terre ou par mer, nous avons dû limiter notre prospection à la presqu'île du cap Blanc (21° de latitude Nord) qui est située à 1200 km au Sud de l'oued Drâ; *Sphæroma serratum* est très abondant lorsqu'il trouve des conditions écologiques favorables (particulièrement dans la baie de l'Étoile, située elle-même dans la baie du Lévrier).



Le tableau ci-contre donne la liste des stations étudiées (les numéros des stations correspondent aux numéros reproduits sur la carte) avec l'effectif des échantillons de populations et le pourcentage des divers phénotypes (*albicans*, A; *discretum*, D; *lunulatum*, L; *ornatum*, O; *parasignatum*, Ps; *lineatum*, Li; *rubrum*, R; *aurantiacum*, Au; *bicolores*, Bc).

N°	Station.	Effectif.	A.	D.	L.	O.	Ps.	Li.	R.	Au.	Bc.
1.	Les Pains de Sucre...	1491	2,1	59,2	11,3	1,4	16,1	–	7,1	0,5	2,1
2.	Baie de l'Étoile......	1266	0,3	42,4	15,2	9,3	17,1	1,4	7,7	1,8	4,8
3.	Pointe de l'Étoile....	397	0,7	46,3	1,0	10,0	11,8	–	13,1	1,0	6,8
4.	Pointe de Cansado...	598	1,8	58,0	9,3	1,1	10,0	1,1	15,5	0,6	2,3

L'examen de ce tableau manifeste d'abord la grande variété des races polychromatiques, ce qui est donc très différent de l'examen des populations aux limites septentrionale ou occidentale de l'espèce. Cependant S manque, comme il manquait aux limites septentrionale et occidentale. D'autre part, le phénotype Ps apparaît en pourcentage relativement important (10 à 17 %) et le phénotype Li est en pourcentage faible (1 %);

or; ces deux phénotypes avaient été découverts sur les côtes de la péninsule Ibérique et dans les archipels atlantiques ([10]), mais ils étaient trop rares pour être introduits dans les tableaux de pourcentage. A est rare comme il l'était dans le Nord-Ouest de l'Irlande et sur les côtes canariennes. O possède parfois un pigment noir, comme nous l'avions signalé aux Canaries et au Nord-Ouest du Maroc, et comme on le constate également en Normandie ([11]); il faut souligner qu'un certain nombre d'O sont également L, mais ce sont alors des O clairs dont il est parfois difficile de caractériser le phénotype O. Il n'a pas été trouvé le phénotype *marmoratum* découvert à Madère, aux Canaries et dans le Nord-Ouest marocain ([12]). Le phénotype Bc, découvert le long des côtes de la péninsule Ibérique et des archipels atlantiques où il était rare, est relativement fréquent; c'est pourquoi nous le citons, bien que sa description n'ait pas encore été publiée.

Les diverses populations de la presqu'île du cap Blanc possèdent toutes les mêmes phénotypes (Li mis à part, à cause de sa rareté) et les pourcentages ne sont généralement pas très différents. On pourrait considérer ces Sphéromes comme constituant une « macropopulation » vraisemblablement assez éloignée des autres populations numériquement importantes de l'espèce.

Notons enfin que ces populations déjà apparentées par la variété de leur polychromatisme avec celles qui ont été étudiées antérieurement dans le Nord-Ouest marocain s'apparentent plus nettement encore avec celles du Sud-Ouest marocain dont les caractéristiques seront prochainement publiées.

(*) Séance du 7 mai 1962.

([1]) C. BOCQUET, C. LÉVI et G. TEISSIER, *Arch. Zool. Exp.*, 87, 1951, p. 245-297; H. HOESTLANDT et G. TEISSIER, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 667; H. HOESTLANDT, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1052; 238, 1954, p. 2360; 240, 1955, p. 916; 243, 1956, p. 1561; *XVth Int. Congr. Zool.*, 1959, p. 964; R. LEJUEZ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 659; 251, 1960, p. 1244.

([2]) H. HOESTLANDT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1680; 245, 1957, p. 2410.

([3]) TH. MONOD, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 48, 1923, p. 313-316.

([4]) J. FURNESTIN, *Rev. Trav. Inst. Pêches Marit.*, 23, 1959, p. 5-77.

([5]) G. BÖOHNEKE, *Atlas Temperatur Salzgehalt und Dichte an der Oberfläche des Atlantischen Ozeans*, Berlin, 1936, 74 karten.

([6]) Moyenne établie à partir des mesures effectuées par le Docteur Tixerant, Directeur de l'Office scientifique des Pêches à Port-Étienne.

([7]) *Monthly Meteorological Charts of the Atlantic Ocean*, Air Ministry, London.

([8]) Renseignement « in litt. » *Servico Meteorologico Nacional* de Lisbonne, 1961.

([9]) H. HOESTLANDT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 683.

([10]) C. BOCQUET et H. HOESTLANDT, *Arch. Zool. Exp.*, 98, 1959, p. 1-11.

([11]) C. BOCQUET, *Bull. Soc. Linn. Normandie*, 10e série, 1, 1960, p. 204-209.

([12]) C. BOCQUET, *Crustaceana*, 1, 1960, p. 34-38.

(*Laboratoire de Zoologie de l'Université libre de Lille.*)

GÉNÉTIQUE. — *Compétition entre épisomes : exclusion de prophages d'*E. coli *B par l'épisome F-Lac.* Note (*) de Mme **Denise Cohen**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'introduction, dans les bactéries de la souche B d'*E. coli*, de l'épisome F-Lac, a pour conséquence l'exclusion de divers prophages. Ce phénomène ne s'observe pas lorsque l'épisome F-Lac est introduit chez *E. coli* K 12 ou chez des hybrides d'*E. coli* K 12 et de B.

Les bactéries de la souche B d'*Escherichia coli* sont lysogènes pour un prophage défectif X. Lorsque ces bactéries sont infectées par le bactériophage P 2, on observe dans la descendance de ce bactériophage la présence de particules conférant l'immunité caractéristique du prophage X et pas celle de P 2. Ces bactériophages, qui proviennent d'une recombinaison génétique entre les phages P 2 et X, sont appelés P2 Hybride [(1), (2)]. Les croisements entre bactéries porteuses de X et bactéries qui en sont dépourvues indiquent que le prophage X occupe une position chromosomique située dans la région qui porte les déterminants génétiques de la biosynthèse de l'histidine (3). Lorsque des bactéries B $(X)^{-}Lac^{-}Sm^{r}$ sont mises en contact avec un excès de bactéries K 12 $(X)^{+}Lac^{-}Sm^{s}/F\text{-}Lac^{+}$ (4), la quasi totalité des bactéries B Lac^{-} reçoit l'épisome F-Lac^{+} de la souche K 12 F-Lac^{+}. Ce sont donc des hétérogénotes B $Lac^{-}/F\text{-}Lac^{+}$. Fait remarquable, la totalité de ces hétérogénotes a perdu le prophage défectif X. Des ségrégants B Lac^{-} obtenus à partir de ces hétérogénotes sont eux aussi dépourvus du prophage X.

L'introduction du même épisome F-Lac dans des bactéries B porteuses des prophages P 2 ou P 2 Hybride aboutit également à l'exclusion de ces prophages.

Par contre, ce phénomène d'exclusion ne s'observe pas lorsque l'épisome F-Lac est introduit dans des bactéries K 12 lysogènes pour P 2 ou pour P 2 Hybride ou dans des bactéries hybrides de B et de K 12 et lysogènes, soit pour le prophage X, soit pour les prophages P 2 ou P 2 Hybride.

L'exclusion des prophages X, P 2 et P 2 Hybride par le facteur sexuel F-Lac ne s'observe donc que chez les bactéries B.

Ce phénomène, qui est constant lorsqu'on introduit le facteur sexuel F-Lac, ne s'observe pas lorsqu'on introduit dans des bactéries B lysogènes, soit le facteur sexuel de type sauvage F, soit un épisome sexuel F-Gal portant un segment chromosomique beaucoup plus long que celui porté par le facteur F-Lac.

Il s'agit donc d'une compétition entre épisomes qui dépend à la fois du génotype de la bactérie réceptrice et de la nature de l'épisome introduit. Cette exclusion de prophages par un épisome sexuel est à rapprocher des cas d'exclusion de prophages, non seulement par des bactériophages homologues ([5]), mais aussi par des bactériophages hétérologues ([6]).

(*) Séance du 7 mai 1962.

([1]) D. COHEN, *Virology*, 7, 1959, p. 112-126.

([2]) D. COHEN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 946.

([3]) D. COHEN, Résultats inédits.

([4]) F. JACOB et E. A. ADELBERG, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 189.

([5]) G. BERTANI, *Adv. in Virus Res.*, 5, 1958, p. 151-194.

([6]) F. JACOB et E. L. WOLLMAN, in *The chemical basis of heredity*, W. D. Mc Elroy and H. B. Glass ed., The Johns Hopkins Press, Baltimore, 1957, p. 468-498.

(Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.)

GÉNÉTIQUE MICROBIENNE. — *Transfert de l'épisome sexuel d'*Escherichia coli *à* Pasteurella pestis ([1]). Note (*) de MM. **Guy Martin** et **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'épisome F-Lac d'*Escherichia coli* peut être transmis à la souche non virulente de *Pasteurella pestis* H 27.

Chez les Entérobactéries, la différenciation sexuelle permettant la conjugaison est déterminée par l'épisome sexuel, ou facteur F, présent chez les souches donatrices (ou mâles) mais absent des souches réceptrices (ou femelles) ([2]). Le facteur sexuel peut incorporer des fragments de chromosome bactérien qui restent fonctionnels et l'unité génétique ainsi formée peut être transmise en série par conjugaison ([3]). Ce processus de transfert génétique, ou sexduction, permet en particulier de rechercher des phénomènes de conjugaison entre espèces microbiennes différentes. C'est ainsi qu'a déjà été mis en évidence le transfert de l'épisome F-Lac d'E. *coli* à *Serratia marcescens* ([4]).

Nous avons recherché un éventuel transfert de l'épisome sexuel d'*E. coli* à *P. pestis*. Le choix de cet organisme tenait au fait qu'on connaît des bactériophages qui se multiplient chez certaines souches des deux espèces ([5]). Nous avons utilisé la souche non virulente de *P. pestis* H 27 que nous devons à M. G. Girard. Cette souche se développe à 32° dans un milieu minéral contenant du glucose et cinq acides aminés ([6]). Quoiqu'on trouve une faible activité β-galactosidase dans les extraits de cette souche, les bactéries sont incapables d'utiliser le lactose comme source de carbone et aucun mutant Lactose$^+$ n'a pu en être isolé.

La souche H 27 a été mélangée et agitée pendant 1 h à 34° avec un excès d'un mutant d'*E. coli* K 12, exigeant trois acides aminés différents de ceux exigés par *P. pestis*, et porteur de l'épisome F-Lac. Des échantillons du mélange ont ensuite été étalés sur un milieu sélectif pour *P. pestis* et contenant du lactose comme seule source de carbone, puis maintenus à 32°. Dans ces conditions, on constate l'apparition de colonies de *P. pestis* à raison d'environ une pour 10^3 à 10^4 bactéries *P. pestis* mises en jeu. Ces bactéries possèdent tous les caractères de la souche H 27 mais sont capables d'utiliser le lactose comme le montre leur croissance, soit sur milieu synthétique, soit sur milieu EMB où elles forment des colonies rouge foncé et non des colonies pâles comme les bactéries H 27. Ces bactéries sont hétérogénotes car dans leurs cultures on observe la ségrégation de colonies pâles du type original H 27, mais à une fréquence (10^{-4}) beaucoup plus faible que la fréquence observée chez des bactéries *E. coli* (F-Lac$^+$) (10^{-3}). Enfin, ces bactéries *P. pestis* Lac$^+$ peuvent transmettre l'épisome F-Lac$^+$ à des bactéries *E. coli* K 12 F$^-$Lac$^-$, mais là encore avec une fréquence assez faible

(10^{-3} à 10^{-4}). Les bactéries *P. pestis* H 27 peuvent donc recevoir et héberger l'épisome F-Lac d'*E. coli* et les bactéries *P. pestis* (F-Lac) peuvent à leur tour transmettre l'épisome F-Lac à *E. coli*.

Les souches H 27 (F-Lac$^+$) forment de la β-galactosidase en quantité deux à quatre fois supérieure à celle des souches *E. coli* K 12 (F-Lac$^+$) dans des conditions similaires. Ce résultat, joint au fait que la ségrégation de colonies Lac$^-$ par de telles souches est particulièrement rare, suggère l'existence d'un nombre d'unités F-Lac plus élevé chez *P. pestis* que chez *E. coli*. Les propriétés de la β-galactosidase formée par *P. pestis* (F-Lac$^+$) ont été étudiées par M. M. Cohn. Les caractères d'inductibilité semblent analogues à ceux observés chez *E. coli*. En outre, l'enzyme possède les mêmes propriétés antigéniques que l'enzyme d'*E. coli* : elle réagit dans les mêmes conditions avec un sérum anti-β-galactosidase d'*E. coli*. Au contraire, l'enzyme responsable de la faible activité β-galactosidase observée dans la souche originale H 27 ne réagit pas avec un tel sérum. L'enzyme formée par le gène d'*E. coli* semble donc être la même, qu'elle soit formée par *E. coli* ou par *P. pestis*, ou encore par *S. marcescens* [7].

L'ensemble de ces résultats démontre une nouvelle fois la possibilité de transferts génétiques entre espèces bactériennes différentes. Une même unité génétique peut non seulement se multiplier chez des bactéries d'espèces différentes, mais exprimer ses potentialités génétiques dans des conditions apparemment similaires.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) W. Hayes, *J. Gen. Microb.*, 8, 1953, p. 72; L. L. Cavalli-Sforza, J. Lederberg et E. M. Lederberg, *J. Gen. Microb.*, 8, 1953, p. 89.

(3) F. Jacob et E. A. Adelberg, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 189.

(4) S. Falkow, J. Marmur, W. Carey, W. Spilman et L. S. Baron (sous presse).

(5) G. Girard, Communication personnelle; T. W. Burrows, *Brit. Med. Bulletin*, 18, 1962, p. 69.

(6) E. Englesberg et L. Ingraham, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, 1957, p. 369.

(7) H. Condamine et G. Stanier (sous presse).

(*Institut Pasteur de Lille* et *Service de Génétique microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

TÉRATOGENÈSE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la production expérimentale de phocomèles chez l'embryon de Poulet à l'aide d'ypérite à l'azote.* Note (*) de Mlle **Berthe Salzgeber**, présentée par M. Robert Courrier.

Une substance radiomimétique, l'ypérite à l'azote « mustine hydrochloride B. P. », administrée aux embryons de Poulet âgés de 3 à 4 jours, agit de manière élective sur les ébauches de membres et détermine, chez 89 embryons sur 94, l'apparition de malformations des membres antérieurs et postérieurs droits. La phocomélie est l'anomalie la plus fréquente observée au cours de ces expériences.

Des malformations graves des membres ont été obtenues accidentellement chez des enfants dont les mères avaient pris un médicament « tranquillisant » appelé Thalidomide ou Contergan [W. Lenz ([1])]. Un grand nombre de sujets ainsi malformés sont phocomèles et présentent un raccourcissement important des membres antérieurs et postérieurs.

J'ai obtenu des malformations identiques en soumettant l'embryon de Poulet à l'action tératogène d'une substance radiomimétique, une ypérite azotée (mustine hydrochloride), utilisée elle aussi en thérapeutique humaine.

Les recherches de P. Ancel ([2]) et de W. Landauer ([3]) ont montré la sensibilité des ébauches de membres de l'embryon de Poulet à certaines substances chimiques (tochlorine, saponine, cacodylate de sodium, insuline). Différentes malformations sont apparues après injection de ces produits : l'ectromélie, l'hémimélie, la phocomélie, la brachymélie et la micromélie. Mais ces anomalies, très rares à l'état spontané, apparaissent surtout comme des malformations secondaires et sont toujours associées à d'autres altérations (anourie, strophosomie). A. Jurand ([4]) obtient des raccourcissements de membres chez l'embryon de Souris traité par des dérivés de l'ypérite azotée.

L'ypérite azotée « mustine hydrochloride » en solution dans l'eau distillée est injectée aux embryons de Poulet âgés de 3 à 4 jours (stades 17 à 23 de Hamburger et Hamilton). Les concentrations utilisées s'échelonnent entre 10^{-2} et 6.10^{-4} mg par œuf. Les sujets ainsi traités et les témoins recevant de l'eau distillée sont prélevés à différents stades du développement, du 8e au 19e jour de l'incubation.

Presque tous les embryons traités présentent des malformations graves des membres antérieurs et postérieurs. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des doses de 6 à 9.10^{-4} mg.

Sur 116 embryons traités par la substance radiomimétique à cette concentration, 22 sont morts à des stades précoces (à 5 jours), 46 sont morts à l'âge de 7 à 10 jours, 48 ont été prélevés vivants entre le 12e et le 19e jour de l'incubation.

89 embryons sur 94 présentent des membres anormaux. (Les 22 sujets morts à un stade précoce n'ont pas été retenus pour l'examen des membres.)

Différents degrés de monstruosités ont été obtenus : réduction du membre à son extrémité distale, raccourcissement des différentes parties du membre, réduction de la taille de l'aile ou de la patte normalement constituées. La malformation la plus fréquente observée au cours de ces expériences est *la phocomélie*, réalisée dans 32 cas sur 43 embryons malformés, autopsiés vivants. Les membres antérieurs et postérieurs présentent cette anomalie, caractérisée par l'absence de certaines parties du squelette. Dans les cas extrêmes, les doigts sont attachés directement au corps de l'animal.

Notons que les doigts existent dans tous les cas, mais ils présentent également des malformations : ectrodactylie, syndactylie, réduction de la longueur des doigts.

Tous les degrés de raccourcissement des membres ont été réalisés au cours de ces expériences, depuis le phocomèle typique jusqu'au brachymèle plus ou moins développé. Les malformations obtenues sont unilatérales et intéressent seulement les membres droits de l'embryon, la patte est plus souvent anormale que l'aile; dans la plupart des cas, les membres gauches, situés en profondeur, sont normaux et ne sont pas atteints par la substance toxique. Dans quelques cas (29 sur 94), ces altérations des membres sont associées à d'autres anomalies (cœlosomie, microphtalmie, nanisme, torsion du cou), mais elles n'ont pas la fréquence de la malformation principale.

Conclusions. — L'ypérite à l'azote, administrée à l'embryon de Poulet à certains stades du développement (stades 18 à 23 de Hamburger et Hamilton), exerce une action spécifique sur les ébauches de membres. Certaines parties de ces ébauches sont plus sensibles que d'autres aux effets de la substance tératogène. Le zeugopode est surtout atteint, les éléments squelettiques de ce segment, tibia et péroné pour la patte, radius et cubitus pour l'aile, n'évoluent pas, ce qui a pour résultat la formation de membres anormaux de type phocomèle dans la plupart des cas.

EXPLICATION DES FIGURES.

Résultats obtenus par action de l'ypérite azotée sur l'embryon de Poulet âgé de 3 jours et demi.

Fig. 1. — Embryon âgé de 13 jours; réduction considérable des membres antérieur et postérieur droits (phocomélie). (G × 1,7.)

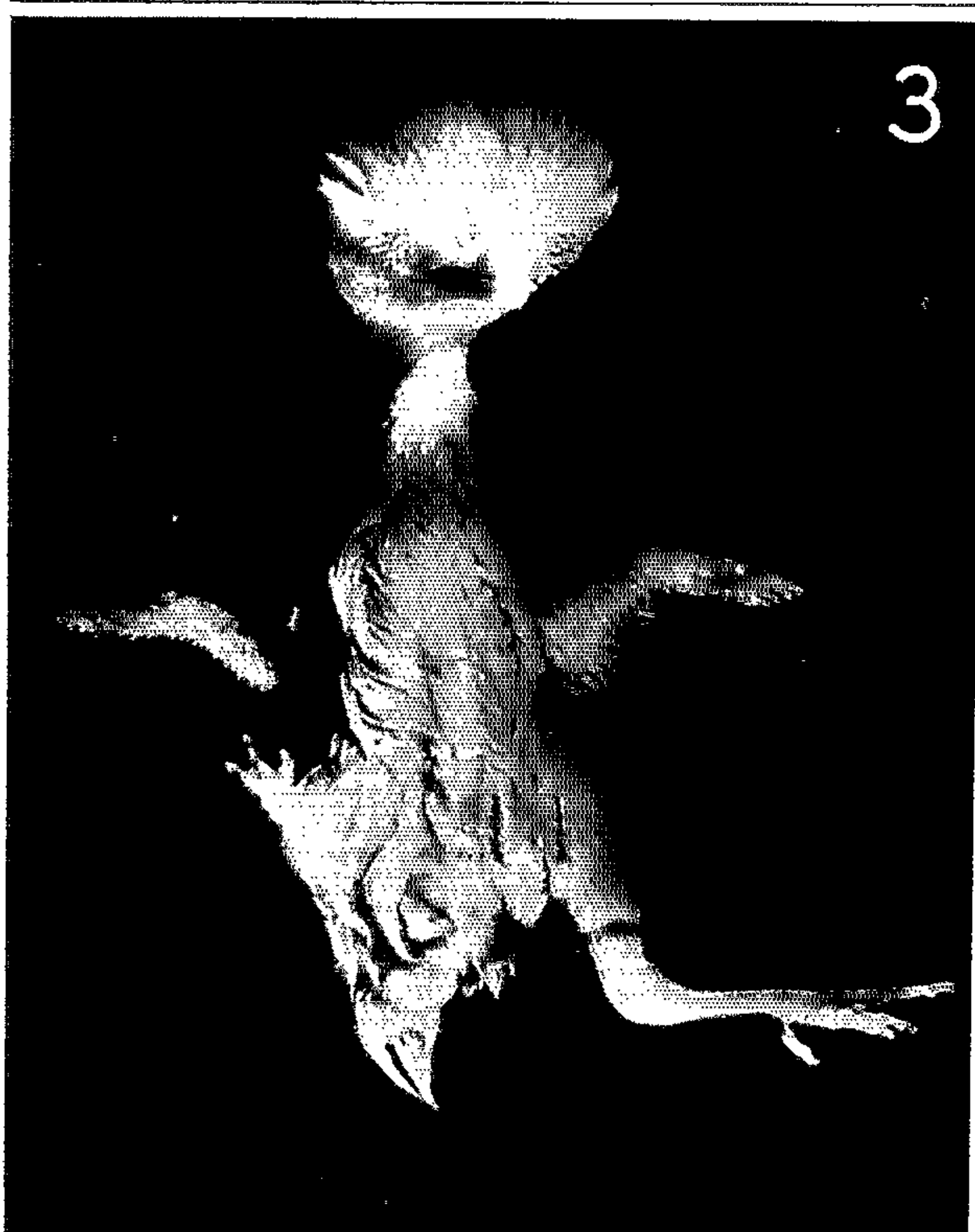
Fig. 2. — Embryon âgé de 13 jours; patte postérieure droite très réduite (phocomèle); membres gauches et aile droite normaux. (G × 1,7.)

Fig. 3. — Embryon de 13 jours : phocomélie du membre postérieur droit. (G × 1,7.)

Fig. 4. — Embryon de 13 jours, vue dorsale : raccourcissement des membres antérieur et postérieur droits. (G × 1,7.)


1


2


3


4

Les malformations réalisées chez l'embryon de Poulet à l'aide d'ypérite ressemblent à celles qui ont été observées chez des sujets humains après traitement par le médicament « thalidomide ». Il est vraisemblable que les deux substances agissent de manière identique sur les ébauches à un stade très précis de leur développement embryonnaire.

La spécificité de la production d'une malformation aussi caractérisée que la phocomélie confirme, d'une manière éclatante, la conception d'Ancel (2) sur la chimiotératogenèse.

(*) Séance du 7 mai 1962.
(1) W. LENZ, *The Lancet*, 1, n° 7219, 1962, p. 45.
(2) P. ANCEL, *La chimiotératogenèse chez les Vertébrés*, G. Doin, 1950.
(3) W. LANDAUER, *J. exp. Zool.*, 105, 1947, p. 145.
(4) A. JURAND, *J. Embryol. exp. Morph.*, 9, 1961, p. 492.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

PHARMACOLOGIE. — *Étude de la réversibilité de l'inhibition obtenue avec des anticholinestérasiques à fonctions ammonium quaternaire.* Note (*) de Mmes **France Tazieff-Depierre** et **Léone Martin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le di-iodométhylate de (diméthylamino-3 phénoxy)-1 (diméthyl-hydroxy-3 diméthylamino-5 phénoxy)-3 propane (3443 CT) et le di-iodo-méthylate de bis-(hydroxy-3 diméthylamino-5 phénoxy)-1.3 propane (3116 CT) sont des inhibiteurs sélectifs de l'acétylcholinestérase (1) et contrairement à d'autres inhibiteurs de ce type tels que le 2842 CT ou le 2861 CT [(2), (3)] ils se combinent rapidement avec l'enzyme mais semblent s'en dissocier lentement (4). Des expériences préliminaires ayant montré que l'inhibition variait en fonction inverse de la concentration du substrat avaient laissé supposer que l'inhibition était compétitive; cette hypothèse est cependant difficile à admettre car dans nos expériences, l'enzyme étant au préalable en contact prolongé avec l'inhibiteur, celui-ci devrait être déplacé rapidement par le substrat du complexe enzyme-inhibiteur, et cela malgré la stabilité de ce dernier, mise en évidence par la méthode des lavages (4). Ces contradictions apparentes nous ont amenées à rechercher la nature compétitive des inhibitions réalisées par ces inhibiteurs et à étudier les modalités de l'action du substrat sur le complexe enzyme-inhibiteur.

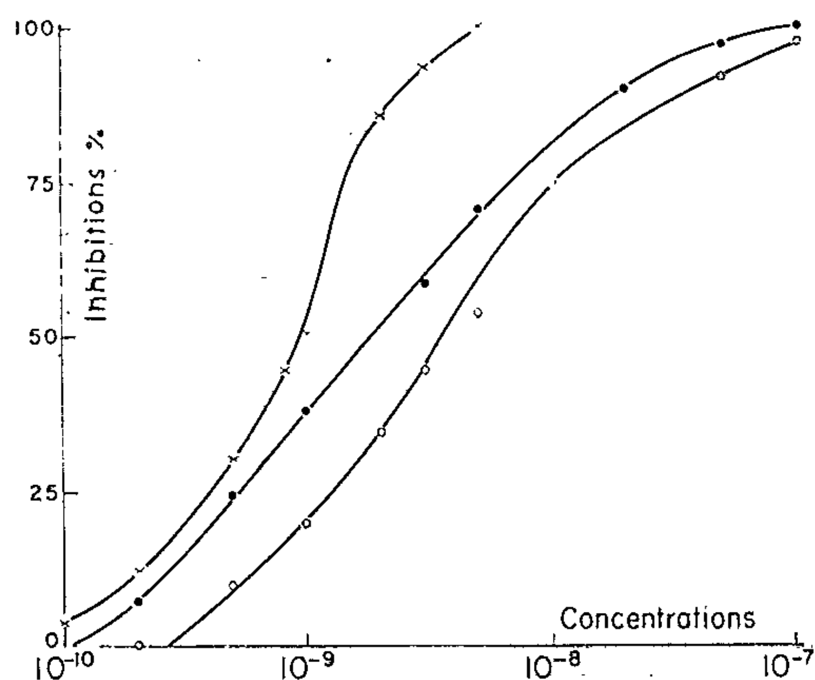
Nous avons pu montrer que l'inhibition des cholinestérases non spécifiques (plasma humain) était compétitive en appliquant la méthode graphique de H. Lineweaver et D. Burk dans les mêmes conditions que précédemment (2).

Cette inhibition devient compétitive avec le substrat même après avoir été obtenue dans des conditions non compétitives (enzyme incubée avec l'inhibiteur en l'absence de substrat). Il s'ensuit que si l'optimum d'activité de ces cholinestérases se manifeste aux fortes concentrations d'acétylcholine (5) par contre l'optimum d'inhibition du 3443 CT et du 3116 CT vis-à-vis des cholinestérases plasmatiques correspond non aux fortes concentrations de substrat mais au contraire aux faibles, comme il en est pour l'acétylcholinestérase.

Pour étudier la vitesse d'action du substrat sur l'inhibition des acétylcholinestérases obtenue préalablement avec le 3443 CT ou le 3116 CT dans des conditions non compétitives, nous mettons comme précédemment l'enzyme en contact avec l'inhibiteur et après addition du substrat au mélange enzyme-inhibiteur nous suivons la réaction de 5 en 5 mn.

Toutes les dilutions sont faites dans du bicarbonate de sodium à 0,025 M. Les concentrations terminales d'acétyl β-méthylcholine étaient de 0,003 M et de 0,06 M. Le phénomène de déplacement en cours d'expérience ne peut être suivi que pour la plus forte concentration de substrat; avec la concentration la plus faible, le dégagement de CO_2 des préparations non inhibées diminue dès la seconde lecture déjà.

Nous avons pu constater (*fig.* 1) qu'après contact de la préparation globulaire avec le 3443 CT (à la concentration terminale de 2.10^{-9}) on obtient une inhibition de 85 % après addition du substrat à la concentration de 0,003 M alors qu'à la concentration de 0,06 M l'inhibition n'est plus que de 50 % à la première lecture et de 35 % à la seconde; ensuite l'inhibition demeure stable tout au long de l'expérience. Les résultats obtenus avec le 3116 CT sont encore plus nets (*fig.* 2).



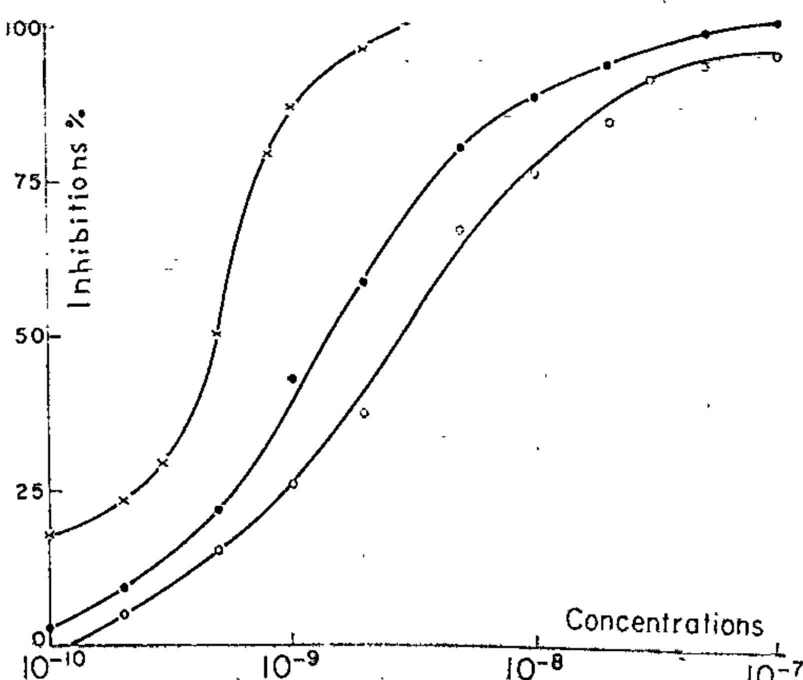


Fig. 1. — 3443 CT. Fig. 2. — 3116 CT.

(CT, initiales du Service de Chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.)
Source d'enzyme : Hématies humaines (concentration terminale 1/36).
Inhibitions déterminées entre les 3e et 8e minutes après l'addition du substrat à la concentration de 0,003 M (×) et 0,06 M (●).
Inhibitions déterminées entre les 8e et 13e minutes après l'addition du substrat à la concentration de 0,06 M (○).

Ces observations montrent que l'inhibiteur est déplacé rapidement par le substrat du complexe enzyme-inhibiteur puisque ce déplacement est terminé dès la seconde lecture pour la plus forte concentration de substrat. Ce déplacement est cependant moins rapide et moins complet que dans le cas du 2842 CT [2] et du 2861 CT [3].

Dans ces conditions, le complexe se dissocie donc très vite, contrairement à ce qu'on observe avec la méthode des lavages. Comme chaque lavage comporte une dilution suivie d'une centrifugation, nous avons analysé ces deux opérations pour tenter d'expliquer cette anomalie. Nous avons comparé les résultats obtenus avec cette première méthode et ceux qu'on observe par simple effet de dilution : nous avons constaté que la réversibilité était beaucoup plus importante dans le cas de simple dilution (au 1/12) que dans le cas du lavage, malgré cinq lavages successifs, lesquels entraînent cependant une dilution au 1/100 000.

(Nous avons vérifié que dès le deuxième lavage il ne restait plus d'inhibiteur dans le liquide de lavage en prélevant celui-ci et en mesurant son pouvoir inhibiteur sur la préparation globulaire.)

Nous supposons que dans nos expériences, malgré l'action supplémentaire de la centrifugation l'effet de lavage est moins efficace que l'effet de dilution simplement parce que dans le premier cas, les globules sont intacts (suspension dans le ClNa à 9 ‰) et que dans le second, ils sont hémolysés (dilution dans le bicarbonate de sodium non isotonique).

En résumé, nous savions déjà que : les inhibiteurs très réversibles tels que le 2842 CT ou le 2861 CT se combinent rapidement avec l'acétylcholinestérase et s'en dissocient aussi rapidement, soit sous l'action des lavages, soit sous celle du substrat, soit par effet de dilution. Le 3443 CT et le 3116 CT eux aussi se combinent rapidement avec cette enzyme, mais semblent s'en dissocier lentement (4).

Nous avons pu montrer dans ce travail, en utilisant d'autres méthodes, que ce complexe peut se dissocier facilement sous l'action compétitive du substrat : la dilution agit de façon identique, à condition que les globules soient hémolysés et non mis en simple suspension comme dans la méthode des lavages. Si donc, l'inhibition ne varie pas quand on utilise des globules hémolysés au lieu d'une suspension de globules intacts (6) la cohésion du complexe enzyme-inhibiteur ne doit cependant pas être la même dans les deux cas.

En conclusion : l'étude des différentes méthodes de réversibilité (méthode des lavages, action compétitive exercée par le substrat, simple effet de dilution) nous a permis de déterminer différents modes de réversibilité, et de conclure que contrairement à ce que laissaient supposer les expériences de lavage, les complexes formés par l'enzyme et l'un ou l'autre de ces inhibiteurs se dissocient rapidement dans certaines conditions.

Ces antiacétylcholinestérasiques à fonctions ammonium quaternaire sont donc tous des inhibiteurs réversibles mais on peut différencier ceux qui sont réversibles quelle que soit la méthode employée (2842 CT et 2861 CT) et ceux qui ne le sont que dans des conditions appropriées (3443 CT et 3116 CT). Les premiers se caractérisent justement au point de vue pharmacologique par leur durée d'action particulièrement brève et les derniers par une action réversible mais très prolongée.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) F. Depierre et A. Funke, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 370.
(2) F. Tazieff-Depierre et L. Martin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2293.
(3) F. Tazieff-Depierre et L. Martin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2433.
(4) J. Jacob, A. Funke et F. Depierre, *Experientia*, 13, n° 3, 1957, p. 119.
(5) B. Mendel, A. B. Mundell et H. Rundey, *Biochem. J.*, 37, 1943, p. 473.
(6) W. N. Aldridge, *Biochem. J.*, 46, 1950, p. 451.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie thérapeutique.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Fixation et inactivation de l'histamine par des coupes de rein de Rat.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Schwartz** et **Guillaume Valette**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les taux de fixation et de destruction de l'histamine par des coupes de rein de Rat s'accroissent en présence d'oxygène et d'ions phosphates. L'absence d'ions phosphates réduit fortement la fixation. L'absence d'oxygène, remplacé par de l'azote, tend à annuler la fixation et la destruction. La fixation apparaît ainsi comme un phénomène actif en liaison avec les processus respiratoires de ces tissus.

L'histamine administrée par voie intraveineuse disparaît rapidement du sang. Cette disparition est, en partie, imputable au rein qui intervient, comme on le sait, soit par destruction enzymatique [(1), (2)], soit par fixation sur certains de ses tissus (3), soit enfin par excrétion dans l'urine de l'histamine elle-même ou des produits de son métabolisme.

Nous avons analysé les modalités d'inactivation par le rein du Rat, où les processus de fixation sont prépondérants, en utilisant la méthode de Cross et Taggart (4) qui permet d'étudier sur des coupes de rein incubées *in vitro*, dans l'appareil manométrique de Warburg, le travail impliqué dans le processus de concentration de l'histamine par les cellules rénales.

En fin d'expérience le rapport de la quantité d'histamine contenue dans 1 g de coupes humides (H_c) à la quantité restant par millilitre du milieu (H_m) donne une mesure de l'intensité du processus de fixation; c'est le rapport de fixation F :

$$F = \frac{H_c}{H_m}.$$

D'autre part, la quantité d'histamine disparue du milieu d'incubation est déterminée par la différence entre les quantités d'histamine contenues dans le milieu avant (H_a) et après (H_e) incubation. Le rapport de cette quantité disparue ($H_a - H_e$) à la quantité mise avant incubation (H_a) ou rapport d'inactivation I est, en pourcentage, exprimé par la relation $I = (H_a - H_e)/H_a \times 100$.

L'inactivation I représente le pourcentage d'histamine disparue du milieu par suite d'une destruction enzymatique et d'une fixation sur les coupes.

Enfin, le rapport de la quantité totale d'histamine trouvée après incubation dans les coupes (H_t) et dans le milieu (H_i) à la quantité d'histamine mise à incuber (H_a) sera le rapport de récupération R, exprimé en pourcentage par la formule $R = (H_t + H_i)/H_a \times 100$.

Ce rapport permet d'évaluer le pourcentage d'histamine dont la disparition est imputable à une destruction enzymatique.

Ces différents rapports ont été déterminés sur des coupes de rein de Rat mises à incuber, soit en présence d'oxygène dans un milieu pourvu ou non d'ions phosphates, soit en présence d'azote.

Technique. — Le rein est prélevé sur des rats mâles de 250 ± 30 g venant d'être sacrifiés. L'organe est plongé dans le soluté physiologique refroidi dans la glace, puis entièrement débité en coupes de 0,3 à 0,4 mm à l'aide du microtome de Staddie et Riggs ([5]). Les coupes sont placées dans le compartiment principal d'une fiole de l'appareil manométrique de Warburg contenant 9 ml du milieu d'incubation, préalablement refroidi à 0°C, dont la composition est la suivante : NaCl, 8 g; $CaCl_2$, 0,10 g; KCl, 0,20 g; $MgCl_2$, 6 OH_2, 0,10 g; NaH_2PO_4, 0,05 g; $NaHCO_3$, 1 g; glucose, 1 g; eau bidistillée, q. s. p. 1000 ml. Le récipient central contient 0,2 ml de NaOH N.

Dans le diverticule latéral est versé 1 ml du milieu d'incubation contenant 40 µg de bichlorhydrate d'histamine. La fiole est reliée au manomètre, portée dans le thermostat à 37°C remplie d'oxygène ou d'azote.

Dix minutes plus tard, on fait passer la solution contenant l'histamine dans le compartiment principal et l'incubation se poursuit pendant 1 h.

Les coupes sont ensuite séparées du milieu d'incubation, séchées rapidement sur papier filtre, pesées puis broyées. L'histamine extraite du milieu et des coupes par la méthode de Code ([6]) est dosée par la méthode biologique sur l'iléon isolé de cobaye.

Résultats. — Dans les expériences où l'incubation a été faite avec phosphates, sous oxygène, les moyennes des rapports et leur écarts-types ont été : F = 3,06 ± 0,60; I = 41 + 4; R = 71,2 ± 4 (tableau I).

TABLEAU I.

Incubation avec phosphates, sous oxygène.

Microgrammes d'histamine par gramme				
de coupes.	de milieu.	F.	I.	R.
6,40	2,30	2,8	45	67
6,40	2,40	2,7	40	70
8,00	2,40	3,3	40	80
9,00	2,15	4,2	46	70
5,90	2,30	2,6	43	72
7,85	2,10	3,7	48	69
5,70	2,20	2,6	45	69
6,25	2,30	2,7	43	73
Moyenne ± écart-type :				
6,94 ± 0,47	2,27 ± 0,03	3,06 ± 0,60	41 ± 4	71,2 ± 4

Dans les expériences où cette incubation a été faite en l'absence d'ions phosphates, les moyennes ont été : F = 1,64 ± 0,15; I = 37,6 ± 5,3; R = 72 ± 6,5 (tableau II).

TABLEAU II.

Incubation sans phosphates, sous oxygène.

Microgrammes d'histamine par gramme				
de coupes.	de milieu.	F.	I.	R.
4,50	2,60	1,75	35	77
4,00	2,65	1,5	34	76
3,65	2,50	1,45	37,5	72
4,65	2,70	1,70	32,5	76
3,80	2,20	1,75	45	63
4,80	2,65	1,80	34	78
3,30	2,20	1,50	45	63
Moyenne ± écart-type :				
4,10 ± 0,23	2,50 ± 0,28	1,64 ± 0,15	37,6 ± 5,3	72 ± 6,5

Enfin, lorsque nous avons opéré en l'absence d'oxygène (azote), les résultats ont été : F = 1,02 ± 0,02; I = 12,7 ± 6,8; R = 95 ± 7 (tableau III).

TABLEAU III.

Incubation avec phosphates, sous azote.

Microgrammes d'histamine par gramme				
de coupes.	de milieu.	F.	I.	R.
4,90	3,40	1,4	15	93
2,80	3,75	0,75	6	100
2,85	3,35	0,84	16	92
3,25	3,25	1	19	88
4,70	3,80	1,2	5	105
2,95	3,10	0,96	22	85
3,75	3,75	1	6	102
Moyenne ± écart-type :				
3,60 ± 0,52	3,48 ± 0,36	1,02 ± 0,02	12,7 ± 6,8	95 ± 7

Discussion. — Ces résultats montrent d'abord que le rein de Rat, bien que réputé dépourvu d'activité histaminasique [7] dégrade en 1 h, dans les conditions décrites, près de 30 % de l'histamine mise à incuber en présence d'oxygène, alors qu'en remplaçant l'oxygène par l'azote la destruction de l'histamine est réduite à 5 %.

De plus, en ce qui concerne la fixation, ce phénomène paraît lié à la présence d'une source énergétique puisque le rapport F, traduisant une simple diffusion passive lorsqu'il est inférieur ou égal à 1, passe de 3,06 à 1,02 quand la respiration tissulaire est suspendue et à 1,64 quand l'apport d'ions phosphates est supprimé. Il est permis de penser que cette fixation est un phénomène biologique actif, dépendant des processus respiratoires et enzymatiques des cellules rénales.

Ce phénomène de fixation peut être considéré comme constituant un stade précédant la dégradation ou l'excrétion de l'histamine par le rein.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) G. VALETTE, Y. COHEN et H. HUIDOBRO, *J. Physiol.*, Paris, 46, 1954, p. 545.
(2) S. E. LINDELL et R. W. SCHAYER, *Brit. J. Pharmacol.*, 13, 1958, p. 52.
(3) O. MEIER, *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1960.
(4) R. J. CROSS et J. V. TAGGART, *Amer. J. Physiol.*, 161, 1950, p. 181.
(5) W. C. STADDIE et B. C. RIGGS, *J. Biol. Chem.*, 154, 1944, p. 687.
(6) C. F. CODE, *J. Physiol. Lond.*, 89, 1937, p. 257.
(7) B. ROSE, S. KARADY et J. S. L. BROWNE, *Amer. J. Physiol.*, 129, 1940, p. 219.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie, Faculté de Pharmacie, Paris, et C. E. A.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Étude immunoélectrophorétique comparée des antigènes de divers helminthes.* Note (*) de MM. **Jean Biguet**, **André Capron**, **Philippe Tran Van Ky** et **Roger d'Haussy**, présentée par M. René Fabre.

L'étude immunoélectrophorétique comparée d'extraits de divers trématodes (*Schistosoma mansoni*, *Fasciola hepatica*) cestodes (*Tænia saginata*, hydatide d'*Echinococcus granulosus*), nématodes (*Onchocerca volvulus*) a permis aux auteurs l'analyse structurale de ces antigènes; elle met en outre en évidence que l'indéniable communauté antigénique existant entre ces helminthes est cependant assurée par un nombre de fractions limité.

Les possibilités d'application de l'immunoélectrophorèse à l'étude des fractions antigéniques des helminthes démontrées par Biguet, Rosé et Havez (1960) ([1]) pour les Ascaridés, ont été confirmées par Tanner et Grégory (1961) ([2]) pour *Trichinella spiralis*.

Dans le cadre d'une étude immunochimique générale intéressant les antigènes des helminthes parasites de l'homme, nous relatons dans le présent travail un premier ensemble de résultats obtenus dans leur analyse et leur comparaison.

De nombreux lapins (une soixantaine) furent immunisés selon la méthode de Freund (1944) ([3]) par l'injection hebdomadaire de 20 mg de vers broyés et lyophilisés ([4]). Une excellente immunisation régulièrement suivie par immunoélectrophorèse fut généralement obtenue à partir du quatrième mois.

Les antigènes, dilués à 20 mg/0,1 ml soumis à l'électrophorèse furent constitués par des extraits obtenus par broyage réfrigéré et prolongé des vers dans une solution de ClNa 0,018 M.

L'immunoélectrophorèse fut réalisée en tampon véronal borate de pH 8,6 durant 5 h sous un potentiel de 20 V aux extrémités des lames (11 × 5 cm).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-contre; ils objectivent :

1° la structure complexe des divers antigènes étudiés;

2° le nombre sensiblement constant et voisin de 15 des fractions antigéniques révélables dans les conditions expérimentales précitées chez *S. mansoni*, *F. hepatica*, *T. saginata* et *O. volvulus*. Les fractions des divers constituants du kyste hydatique apparaissent par contre moins nombreuses (9), ce qui est normal puisque les antigènes étudiés ne représentent qu'une partie de la larve.

3° l'existence de communautés antigéniques très étendues entre les divers helminthes étudiés, les réactions croisées apparaissant relativement indépendantes de la position taxonomique vis-à-vis des grands groupes (Cestodes, Trématodes, Nématodes).

4° Le nombre limité de fractions antigéniques assurant ces communautés quand on compare deux espèces entre elles (*S. mansoni* et *F. hepatica* par exemple ne révèlent que trois fractions antigéniques communes); il témoigne de la remarquable individualité antigénique de chaque espèce. Au sein d'un même genre, il est toutefois possible d'obtenir des apparentements plus étroits : *Tænia pisiformis* dont l'immunoélectrophorégramme ne figure pas dans le présent travail, possède avec *T. saginata* huit fractions antigéniques communes ([5]).

Antigènes utilisés	Immunoelectrophorégramme.	Nombre de fractions révélées	Fractions communes aux antigènes									
			S. mansoni	F. hepatica	Dicrocœlium dendriticum	T. saginata	Liquide hydatique	Membrane hydatique	Sable hydatique	O. volvulus	Ascaris lumbricoïdes	Trichinella spiralis
Shistosoma mansoni	⊖ ⊕	14	14	3	2	1	2	1	1	1	1	1
Fasciola hepatica		15	3	15	2	3	1	1	2	3	1	3
Tænia saginata		16	1	3	2	16	2	2	2	0	0	0
Liquide hydatique		9	1	1	1	2	9	3	2	2	0	2
Membrane hydatique		9	1	1	1	2	3	9	2	2	0	1
Sable hydatique		7	1	2	1	1	2	2	7	2	0	1
Onchocerca volvulus		14	1	3	2	0	2	2	2	14	2	2

Au petit nombre de fractions communes entre les espèces étudiées deux à deux s'oppose la diversité de nature de ces fractions lorsqu'on étudie l'ensemble des réactions croisées intéressant chaque espèce. En effet, l'identification déjà très poussée des fractions communes entre chaque espèce et les espèces hétérologues nous a montré qu'elles pouvaient s'étaler largement sur le diagramme immunoélectrophorétique de l'espèce considérée en sorte que la purification de l'antigène brut correspondant et l'obtention d'un antigène très spécifique se heurtera souvent à des difficultés non négligeables.

De fait, divers fractionnements ont déjà été réalisés (*F. hepatica; S. mansoni; T. saginata*) et en particulier suivant les techniques combinées de Melcher (1943) ([6]) et Chaffee et coll. (1954) ([7]) préconisées par Sadun et coll. (1959) ([8]). L'analyse des fractionnements obtenus démontre qu'ils restent souillés de fractions non-spécifiques.

Conclusion. — L'étude immunoélectrophorétique des antigènes de divers helminthes nous a permis le dénombrement et l'identification de leurs fractions. Elle a permis de préciser la nature des communautés antigéniques les unissant et constitue de ce fait l'étape préparatoire indispensable à leur purification et à l'isolement des fractions spécifiques.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) J. Biguet, F. Rosé et R. Havez, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 982.

(2) C. E. Tanner et J. Gregory, *Canadien J. Microbiol.*, 7, 1961, p. 473.

(3) J. Freund et M. V. Bonanto, *J. Immunol.*, 48, 1944, p. 325.

(4) L'immunisation par le liquide hydatique fut obtenue par l'injection hebdomadaire de 1 ml de liquide conservé à —20°C.

(5) Notre étude préliminaire de 1960, avait cependant montré la très étroite parenté antigénique d'*Ascaris suum* et *Parascaris equorum*, mais ce travail n'avait intéressé que le liquide périviscéral des deux vers.

(6) L. R. Melcher, *J. Infect. Dis.*, 73, 1943, p. 31.

(7) E. F. Chaffee, P. M. Bauman et J. J. Shapilo, *Ann. J. Trop. Med. a. Hyg.*, 3, 1954, p. 905.

(8) E. H. Sadun, A. A. Buck et B. C. Walton, *Military Med.*, 124, 1959, p. 187.

(*Laboratoire de Parasitologie,*
Faculté Mixte de Médecine et Pharmacie, Lille.)

CANCÉROLOGIE. — *Greffe de moelle osseuse après irradiation totale chez des souris leucémiques suivie de l'administration d'un antimitotique pour réduire la fréquence du syndrome secondaire et ajouter à l'effet antileucémique* ([1]). Note (*) de MM. **Georges Mathé**, **Jean-Louis Amiel** ([2]) et **Julien Niemetz** ([3]), présentée par M. Robert Debré.

Une greffe de moelle osseuse allogénique ou semi-allogénique après irradiation totale chez des souris leucémiques peut ajouter à l'effet tumoricide du rayonnement un effet antileucémique immunitaire par réaction des cellules immunologiquement compétentes du greffon [([4]), ([5]), ([6])]. Cette même réaction détermine le syndrome secondaire ([6]), véritable pierre d'achoppement à l'application clinique de cette méthode de traitement immunitaire des leucémies chez l'Homme [([7]), ([8])].

Les antimitotiques chimiques sont capables de diminuer les réactions immunologiques d'un greffon hématopoïétique contre son hôte ([9]). D'un traitement, par ces substances, de souris leucémiques soumises à une irradiation totale suivie de greffe de moelle osseuse semi-allogénique, on peut donc avoir une double action : *a*. sur le syndrome secondaire; *b*. sur la prolifération leucémique.

Nos essais sont conduits sur des souris hybrides F_1 (C 57 Bl/6 × DBA/2) recevant 10^3 cellules de la leucémie L 1210 originaire de la lignée DBA/2. La dose d'irradiation est de 850 r. Les animaux traités par greffe de moelle osseuse reçoivent 10^7 cellules de ce tissu 4 h après l'irradiation. Sont utilisés comme antimitotiques l'améthoptérine ([10]) et la cyclophosphamide ([10]) à des doses incapables d'éradiquer la leucémie, comme l'indique le tableau I sur lequel sont consignés les résultats.

Il ressort de la lecture de ce tableau que les antimitotiques chimiques employés seuls, de même que l'irradiation à dose létale suivie de greffe hématopoïétique isogénique, ont une action antileucémique certaine mais faible.

L'irradiation à dose létale suivie de greffe hématopoïétique semi-allogénique (donneurs C 57 Bl/6) a un effet antileucémique beaucoup plus net mais, à une seule exception, les animaux « guéris » de leur leucémie meurent de syndrome secondaire.

L'addition à l'effet de l'irradiation et à celui de l'action immunitaire du greffon, de l'administration d'un antimitotique chimique donne des résultats plus difficiles à interpréter, car les animaux ayant reçu des cellules semi-allogéniques ne meurent pas tous de leucémie comme dans les autres groupes : certains succombent au syndrome secondaire; certains guérissent. L'effet de l'administration d'un antimitotique doit être jugé selon deux critères : l'action antileucémique; l'action sur le syndrome secondaire.

a. L'action antileucémique est jugée sur la moyenne des survies des animaux morts leucémiques. Celle-ci est de 26,5 jours dans le groupe IX

	Gpe I L 1210	Gpe II L 1210 Améthop-térine (1)	Gpe III L 1210 Cyclophos-phamide (2)	Gpe V(7) L 1210 850 r 10^7 cell. médullaires F_1	Gpe VI L 1210 850 r. 10^7 cell. médullaires F_1 Améthop térine (3)	Gpe VII L 1210 850 r. 10^7 cell. medullaires F_1 Cyclophos-phamide (4)	Gpe VIII L 1210 850 r. 10^7 cell. medullaires C 57	Gpe IX L 1210 850 r. 10^7 cell. medullaires C 57 Amethop-terine (5)	Gpe X L 1210 850 r. 10^7 cell. médullaires C 57 Cyclophos phamide (6)
Gpe I	E : 78 M : 11,0 IC: 10,6-11,3	C S M S P< 0,01	C S M S P< 0,01	C S M S P< 0,01	C S M S P< 0,01	C S M S P< 0,01	C S M S P< 0,01	C S M S P< 0,01	C S M S P< 0,01
Gpe II	C S M S P< 0,01	E: 51 M: 21 IC: 19,8.22,2							
Gpe III	C S M S P< 0,01		E: 60 M: 17 IC: 15,8.18,2						
Gpe V	C S M S P< 0,01			E: 70 Σ^1: 7 M: 14,4 IC: 13,5.15,3			C S M S P< 0,01		
Gpe VI	C S M S P< 0,01				E: 40 Σ^1: 2 M: 21,3 IC: 17,4.25,2			0,05<P<0,10	
Gpe VII	C S M S P< 0,01					E: 40 M: 17,7 IC: 15,2.20,2			C S M S P< 0,01
Gpe VIII	C S M S P< 0,01			C S M S P< 0,01			E:54 Σ^1:5 Σ^2:9 G:1 M: 22,6 IC: 19,7.25,5	C S M NS	C S M NS
Gpe IX	C S M S P< 0,01				0,05<P<0,10		C S M NS	E:51 Σ^1:1 Σ^2:3 G:4 M: 25,6 IC: 23,3.27,9	C S M NS
Gpe X	C S M S P< 0,01					C S M S P< 0,01	C S M NS	C S M NS	E:60 Σ^1:3 Σ^2:6 G:5 M: 23,1 IC: 21,4.24,8

— LÉGENDE —

E = Effectif
M = moyenne de survie des souris mortes entre le 10e et le 70e jour.
IC = intervalle de confiance sur la moyenne à P < 0,05.
Σ^1 = morts par syndrome primaire des sujets irradiés.
Σ^2 = morts par syndrome secondaire.
G = guérisons (survies après le 70e jour).
CSM : comparaison stat.que des moyennes de survie des 2 groupes dont les colonnes se croisent.
S = significatif. NS = non significatif.
P<... = seuil de probabilité.

1) 2 mg/kg tous les 2 jours, du 3e au 21e jour, après l'injection de L 1210.
2) 180 mg/kg tous les 2 jours, du 3e au 21e jour.
3) 2 mg/kg tous les 2 jours, du 9e au 27e jour.
4) 180 mg/kg tous les 2 jours, du 9e au 27e jour.
5) 2 mg/kg tous les 2 jours, du 15e au 33e jour.
6) 180 mg/kg tous les 2 jours, du 15e au 33e jour.
7) Le groupe IV n'est pas mentionné sur ce tableau, voir l'astérique.

(I. C. à P < 0,05 : 23,7 < m < 29,3); elle est de 21,7 jours dans le groupe X (I. C. : 19,2 < m < 24,2); elle est de 19,5 jours dans le groupe VIII (I. C. : 17,2 < m < 21,8 jours). Seule la différence entre les groupes IX et VIII est statistiquement significative ($|t| = 3{,}78$ pour $dl = 67$; P < 0,01).

b. L'action sur le syndrome secondaire se juge sur le rapport entre la fréquence des animaux mourant de syndrome secondaire [11] chez lesquels la leucémie a été éradiquée et celle des animaux guéris, survivant au-delà du 70e jour. Dans le groupe VIII, on compte neuf morts de syndrome secondaire pour un survivant; dans l'ensemble des groupes IX et X, neuf morts de syndrome secondaire pour neuf survivants; la différence est significative ($\chi^2 = 4,46$ pour $dl = 1$; $P < 0,05$).

L'addition de drogues antimitotiques permet donc d'obtenir neuf guérisons définitives sur 111 souris leucémiques traitées, et ceci essentiellement par leur effet curatif du syndrome secondaire.

(*) Séance du 7 mai 1962.

[1] Travail réalisé grâce à l'aide du « National Institutes of Health », Bethesda, U. S. A. contrat n° C 5703.

[2] Boursier du « Lady Tata Memorial Trust ».

[3] Présente adresse : Mount Sinaï Hospital, New York, N. Y., États-Unis.

[4] D. W. H. BARNES et J. F. LOUTIT, *Brit. J. Hæmatol.*, 3, 1957, p. 241.

[5] M. J. DE VRIES et O. VOS, *J. Nat. Cancer Inst.*, 21, 1958, p. 117.

[6] G. MATHE et J. BERNARD, *Rev. Franç. Études Clin. Biol.*, 4, 1959, p. 442.

[7] G. MATHE, J. BERNARD, L. SCHWARZENBERG, M. J. LARRIEU, C. LALANNE, A. DUTREIX, P. DENOIX, J. SURMONT, V. SCHWARZMANN et B. CEOARA, *Rev. Franç. Études Clin. Biol.*, 4, 1959, p. 675.

[8] G. MATHE, J. BERNARD, M. J. DE VRIES, L. SCHWARZENBERG, M. J. LARRIEU, C. LALANNE, A. DUTREIX, J. O. AMIEL et J. SURMONT, *Rev. Hématologie*, 15, 1960, p. 115.

[9] D. E. UPHOFF, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 99, 1958, p. 651.

[10] Les Laboratoires Lederle (New-York) nous ont fourni l'améthoptérine et les Laboratoires A. Lucien (Colombes, Seine) la cyclophosphamide.

[11] On notera que le syndrome secondaire est plus fréquent chez les souris irradiées et restaurées par de la moelle semi-allogénique si elles sont leucémiques. Dans le groupe IV d'animaux F_1 (C 57 Bl/6 × DBA/2) non leucémiques, irradiés à 850 r et restaurés par 10^7 cellules médullaires des donneurs C 57 Bl/6, on compte six morts de syndrome secondaire pour 25 survivants; dans le groupe VIII d'animaux leucémiques identiquement traités, neuf morts pour un survivant; la différence est significative à $P < 0,001$ ($X_2 = 16,24$ pour $dl = 1$).

(*Centre de Recherches cancérologiques et radiopathologiques de l'Association Claude-Bernard, Hôpital Saint-Louis, Paris; Service d'Hématologie de l'Institut Gustave-Roussy, Villejuif, Seine; Groupe Européen de Chimiothérapie anticancéreuse.*)

CANCÉROLOGIE. — *Mise en évidence d'une corrélation directe entre la croissance du squelette et celle des tumeurs osseuses.* Note (*) de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

S'il était permis d'émettre un vœu en matière d'enquêtes démographiques sur le cancer, le plus judicieux à faire serait celui que les nombres qu'elles proposent à nos recherches cessent d'être considérés comme des variables aléatoires régies par des lois de probabilité *statistique*, mais, au contraire, comme des fonctions exponentielles, c'est-à-dire *algébrique*, dont la variable indépendante est l'âge des individus.

Lorsqu'on établit les courbes de croissance endémique des tumeurs du squelette en France (4) et en Angleterre et Pays de Galles (5), on obtient comme pour les tumeurs d'autres localisations, des courbes qui, à un détail près, ont la même allure exponentielle que celle que nous avons appris à connaître [1(), (2), (3)]. Ce détail, c'est l'existence d'un *clocher*, qui se situe invariablement autour de l'âge de 20 ans, c'est-à-dire de l'âge, caractéristique dans l'espèce humaine, de l'arrêt de la croissance (*fig.* 1).

Le problème est de vérifier, avant tout, si cette courbe de croissance, *remarquable par ce clocher*, est réellement exponentielle et répond à l'expression précédemment proposée $T_x = T_{x_0} e^{rt}$, autrement dit si la courbe semi-logaritmique $\log T_x = \log T_{x_0} + rt$ est bien une droite comparable à celle des autres tumeurs.

Cette courbe a déjà été décrite (2) et elle s'est révélée être décomposée en deux tronçons (*fig.* 2, *a*) : une première droite, qui s'étend de 0 à 19 ans, et une deuxième droite qui s'étend de 30 à 35 ans jusqu'à 75 à 80 ans, les deux étant séparées par une cassure entre 20 et 35 ans qui correspond à la période creuse qui, sur la courbe des taux (*fig.* 1), suit immédiatement le clocher.

Lorsque, en plus, on superpose à la courbe de croissance des tumeurs osseuses la courbe de croissance postnatale de l'individu — c'est-à-dire les logarithmes du poids à différents âges d'après les nombres de Quételet (6) —, on s'aperçoit que la première droite est rigoureusement parallèle à celle-ci, et que son interruption coïncide exactement avec l'arrêt de la croissance qui s'installe à 19 ans (*fig.* 2, *a*).

Que la croissance des tumeurs osseuses soit, *entre la naissance et l'âge adulte*, une fonction directe de la croissance du squelette lui-même se vérifie en posant en ordonnée le logarithme des taux endémiques de ces tumeurs et en abscisse les logarithmes du poids ou de la taille de l'individu (*fig.* 2, *b*). On obtient ainsi des courbes dont la progression est linéaire entre 0 et 19 ans, suivie d'un stationnement jusqu'à 24 ans, puis une chute qui ne sera rattrapée qu'à 44 ans, après quoi les tumeurs poursuivent leur croissance indépendamment du squelette désormais inchangé.

Tout se passe, comme si les conditions génétiques et endocriniennes qui font que le *squelette* cesse de croître à un âge déterminé infligeaient, en

même temps, un *coup d'arrêt* à la croissance des *tumeurs* de ce même squelette, imprimant ainsi à leur développement un retard qu'elles ne combleront que 20 à 30 ans plus tard pour poursuivre ensuite, sans entrave, leur croissance exponentielle.

Un tel phénomène est en tous points comparable à celui précédemment décrit à propos des tumeurs génitales de la femme, dont le développement subit un ralentissement considérable du fait de la ménopause, et se comprend fort bien en admettant pour toutes ces tumeurs un *début extrêmement précoce* et un *développement extrêmement lent* — mais assujetti aux condi-

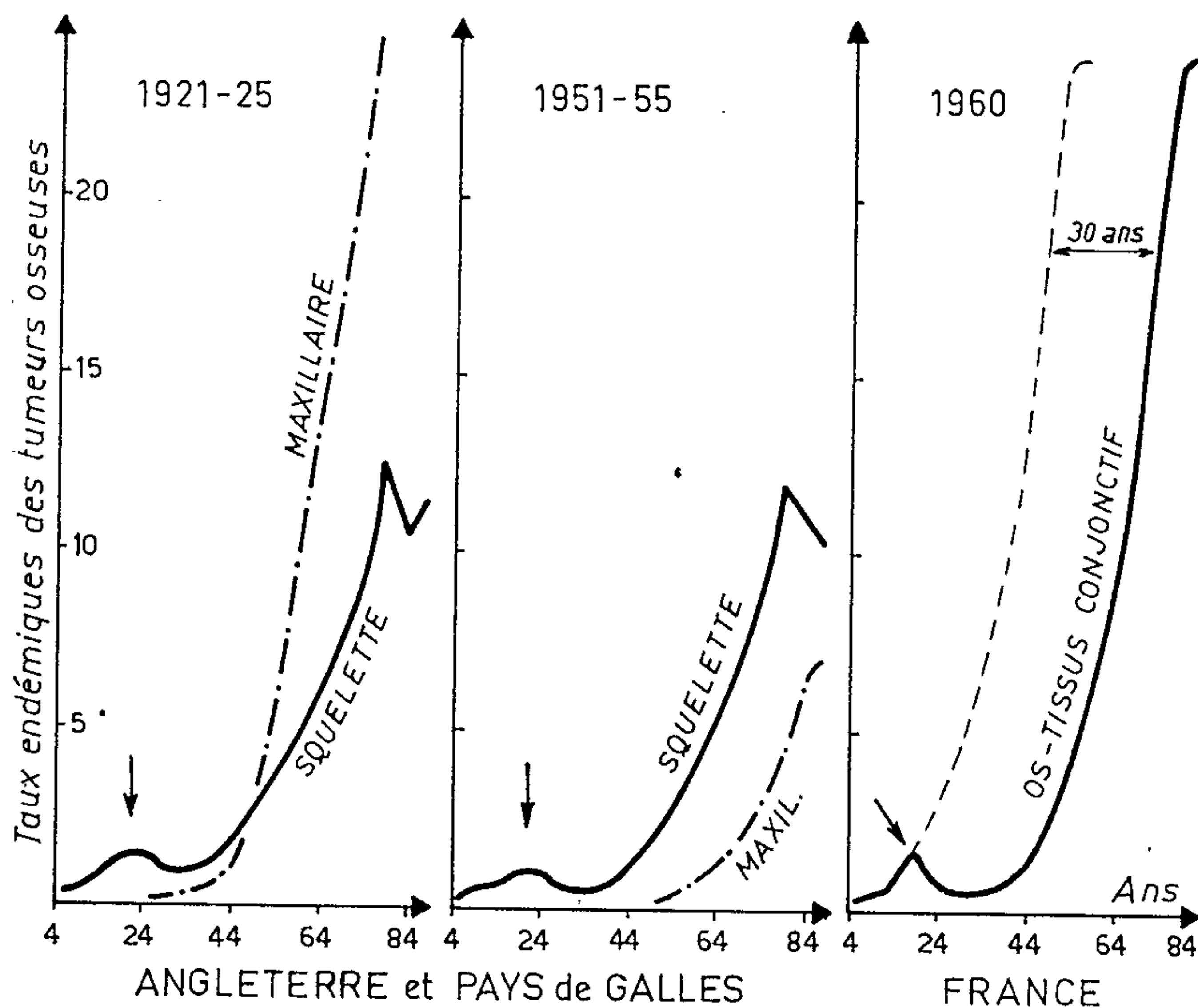


Fig. 1.

tions physiologiques de l'hôte — jusqu'au jour imprévisible où la *tumeur atteint un volume suffisamment grand pour que son* « accroissement exponentiel » *devienne suffisamment rapide pour instaurer*, sans autre préavis, *la phase clinique* — c'est-à-dire finale — *devant laquelle nous sommes pratiquement désarmés.*

Dorénavant, comment comprendre la croissance exponentielle de l'*ensemble* des tumeurs osseuses, sans voir disparaître tout ce qui, à l'examen histologique, les distingue entre elles? Quoi d'étonnant à ce que les ostéosarcomes des jeunes soient surtout *ostéogéniques*, et que ceux des adultes le soient moins? Les fibrosarcomes périostés ou endostéaux et les formes anaplasiques d'ostéosarcomes vrais ne croissent plus sur un organisme lui-même en pleine croissance et dont toute la physiologie est faite pour stimuler la différenciation intensive du tissu osseux. Quelle différence entre un chondrosarcome, pur par endroits, ostéogénique en d'autres, et

un ostéosarcome ossifiant différenciant *in situ* et *de novo* de l'authentique cartilage, qui n'a de commun avec l'os que le voisinage? Que signifient, en outre, les *dégénérescences calcaires* des cellules sarcomateuses, et dont nous savons que le virus choriotrope sait très bien comment les faire ([7]) ? Enfin, il n'est que trop clair qu'au cours de la maladie de Paget — qui n'est, somme toute, qu'une réaction ostéogénique cicatricielle à une ostéolyse lésionnelle — toutes les variétés de tumeurs osseuses, depuis les plus indifférenciées jusqu'aux plus métaplasiques, mais surtout les formes *ossifiantes*, bénéficient d'une stimulation squelettogène analogue à celle dont jouissent les ostéosarcomes des sujets en pleine croissance.

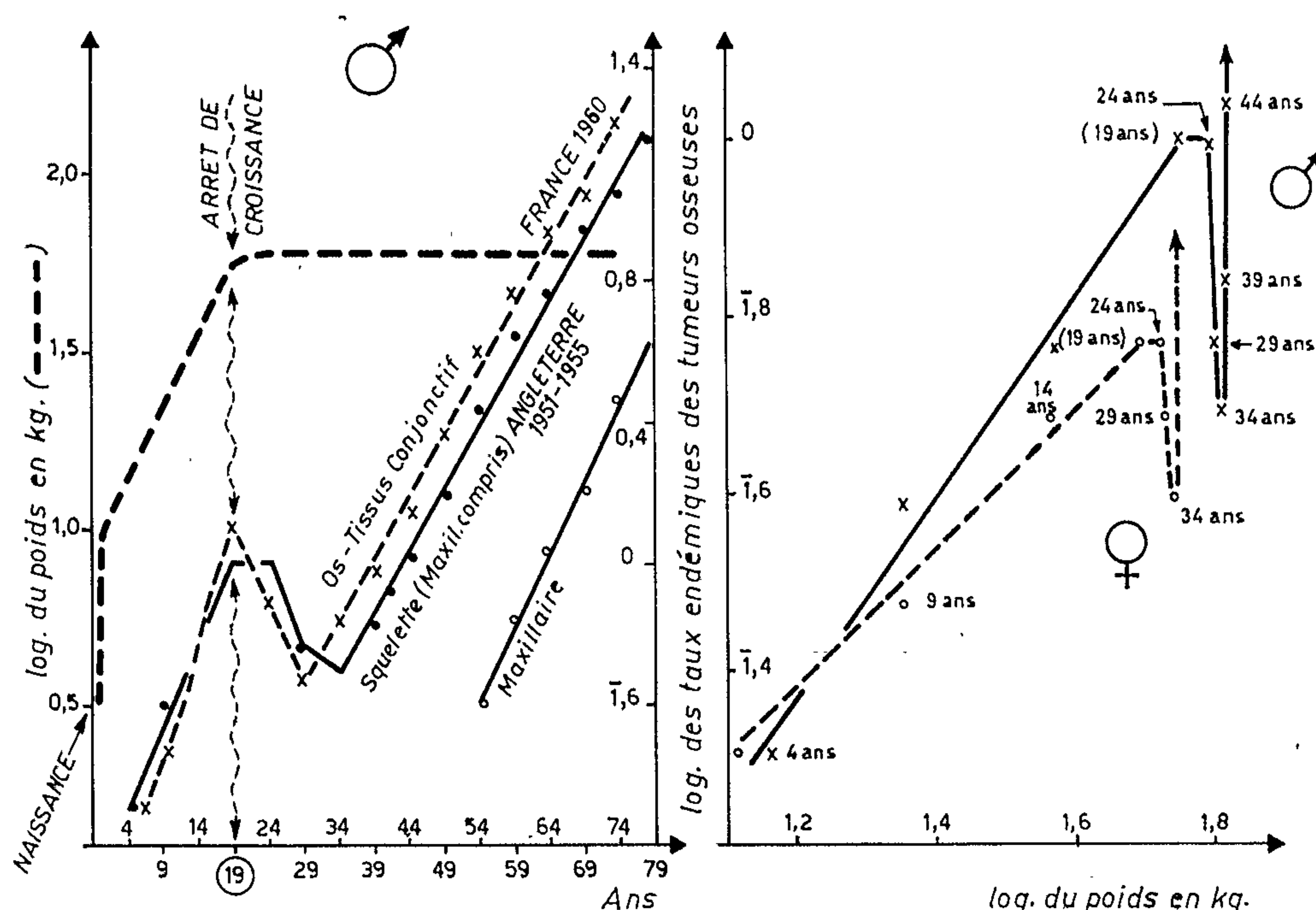


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Dès lors, on comprend que, pour si variées qu'elles soient quant à leur structure interne, toutes les tumeurs malignes du squelette poussent, au sein des individus qui leur servent de support, comme si elles représentaient, au sein de la population où les statistiques les dénombrent, autant d'aspects polymorphes d'*une seule* transformation maligne, qui, en d'autres endroits, se manifeste tout autant avec les mêmes remaniements.

(*) Séance du 7 mai 1962.

([1]) R. DE RUYCK, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 145, 1961, nº 20-21, p. 440-445.

([2]) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2883.

([3]) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3454.

([4]) *Bull. Inst. Nat. Hyg.*, 14, 1959, p. 1117-1147; 17, 1962, 1-29.

([5]) *Cancer Statistics for England and Wales* 1911-1955, Her Majesty's Stationary Office, London, 1957.

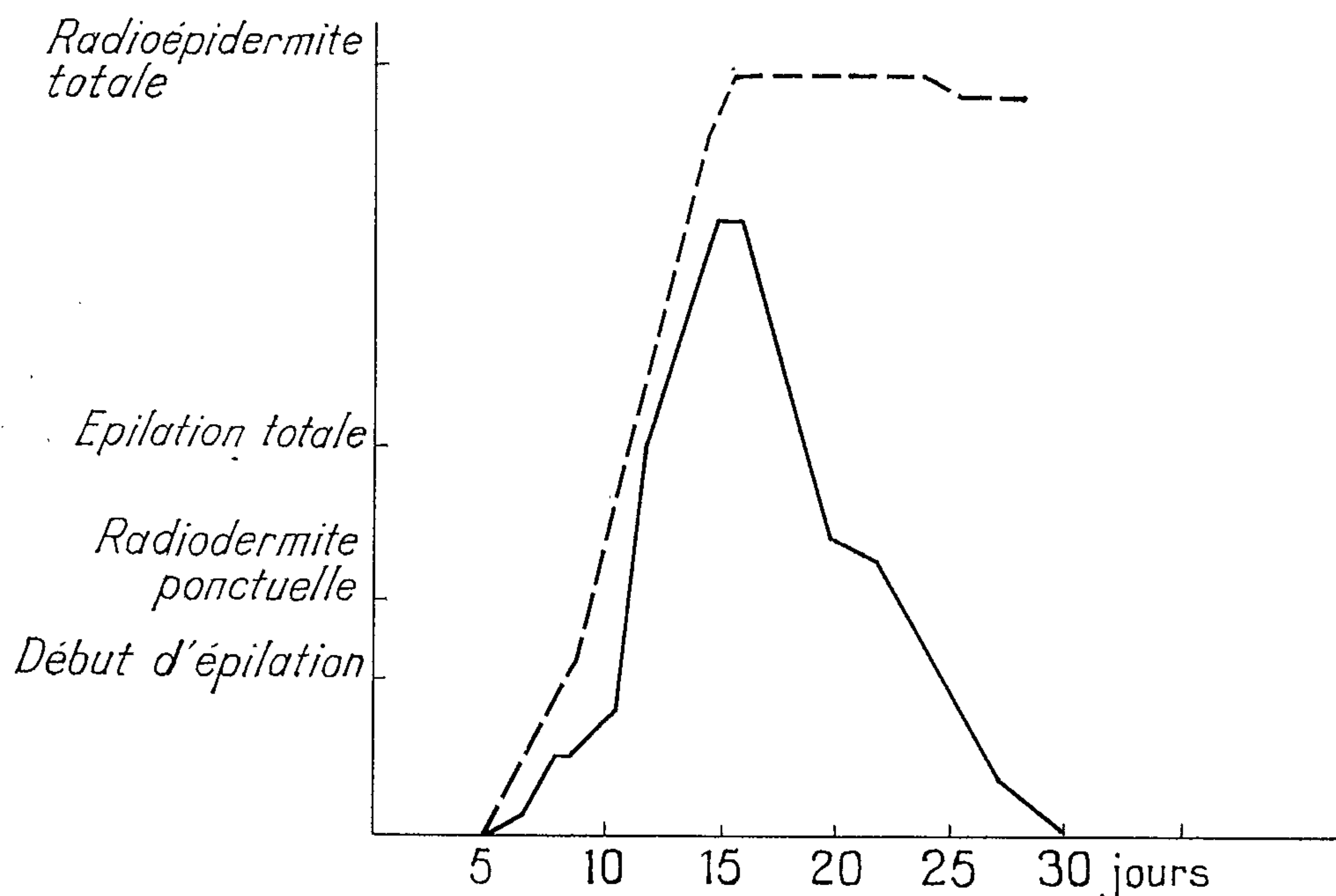
([6]) E. BOYD, *The growth of the surface area of the human body*, The University of Minnesota Press, 1935.

([7]) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2961.

RADIOTHÉRAPIE. — *Traitement sérothérapique des radiolésions cutanées du Rat.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, M[lle] **Liliane Catinot** et M[me] **Annik de Vomécourt**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le facteur de restauration, mis en évidence chez le Rat radiovacciné, peut être transmis en injectant le sérum de ce rat à un animal neuf soumis à l'irradiation d'un champ cutané. Ce sérum, injecté le cinquième jour après l'irradiation, exerce un effet curatif sur les radiolésions.

1. La radiosensibilité d'un tissu repose sur la lésion de ses molécules particulièrement sensibles : les nucléoprotéines peuvent être prises comme exemple non limitatif. La radiosensibilité dépend alors : 1° de l'état particulier de ces nucléoprotéines au moment de l'irradiation, selon qu'elles se trouvent au repos ou dans l'activité fonctionnelle de synthèse



Traitement sérothérapique des radiolésions cutanées du Rat. Évolution des radiolésions, en pointillé chez le Rat irradié et non traité; en trait plein, chez l'animal irradié et soumis au traitement sérothérapique le 5e jour après l'irradiation.

qui accompagne la division cellulaire; 2° de la présence ou de l'absence des matériaux rentrant dans la constitution de ces molécules et responsables de la réparation en cas de lésion. La notion de radiosensibilité est ainsi remplacée par celle de radiolésion moléculaire, ce qui laisse entrevoir l'intervention d'un facteur de restauration.

Or, dans les expériences précédentes de radioprotection et de radiovaccination ([1]), le fait remarquable réside dans la manifestation d'une

réparation rapide, qui met en évidence l'intervention d'un facteur de restauration. La présence de ce facteur résulte évidemment des traitements préalables imposés à l'animal (action initiale d'un agent agressif — chimique ou radiologique — déclenchant une réaction générale de l'organisme). D'autre part, ce facteur intervient sur tout l'ensemble du tissu cutané. Si le sang est le véhicule de ce facteur de restauration, il devient possible de le transmettre à un animal neuf par injection du sérum d'un animal déjà radiovacciné et d'obtenir ainsi la réparation des radiolésions par un traitement sérothérapique.

2. Voici comment l'expérience démontre l'efficacité de cette sérothérapie. Un premier groupe de 90 rats est d'abord radiovacciné par la double intervention de deux agents agressifs successifs : le 1er jour, injection de dinitrophénol, de bleu de méthylène et d'aminothiazol; le 8e jour, administration de 3 500 r sur une plage cutanée d'un diamètre de 2 cm. Le sérum est prélevé 8 jours après.

Un lot de 50 rats neufs subit l'irradiation de 3 500 r sur une plage cutanée; le 5e jour, les animaux sont traités par l'injection intramusculaire de 1,5 ml du sérum précédent. Cette sérothérapie entraîne la diminution de la gravité des radiolésions et surtout la réparation rapide (courbe).

Par contre, cette sérothérapie ne possède pas d'effet préventif. Un groupe de 40 rats reçoit d'abord l'injection du sérum (1,5 ml) et, après un délai de 24 h, une irradiation cutanée analogue à celle du groupe précédent. Les radiolésions évoluent selon les mêmes modalités que chez les animaux qui n'ont pas subi de traitement préventif. Pour expliquer ce résultat négatif, il suffit d'admettre que le facteur de restauration s'est fixé dans le tissu cutané avant l'irradiation et y subit une radiolésion analogue à celle des nucléoprotéines, en devenant ainsi incapable d'intervenir après l'irradiation.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1339 et 1881.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1962.
(*Suite.*)

Reumatismul infantil. Boala Bouillaud-Sokolski, de I. NICOLAU, N. GHITA, MIRIAM BERCOVICI, V. BUCSA, RUXANDRA GHIA-GANE. Bucuresti, Academiei Republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Bazele Acusticii moderne, de E. BĂDĂRĂU, M. GRUMĂZESCU. Bucuresti, Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Le problème de l'azote et l'amélioration de la fertilité du sol par la matière organique et les phosphates, par NIL RATAN DHAR. Extrait de *Sols africains*, vol. IV, nº 2, s. d.; 1 fasc. 24 cm (en langues française et anglaise).

Progress of science by the experimental method and national academies, by NIL RATAN DHAR. Reprinted from the *Silver Jubilee Souvenir of the National Academy of Sciences*, Allahabad, India, s. d.; 1 fasc. 24,5 cm.

New conceptions in Biochemistry, by NIL RATAN DHAR. Allahabad, The Indian drug House, 1932; 1 vol. 22,5 cm.

Proceedings of the National Institute of Sciences of India, vol. VII, nº 2, 1941 *New aspects of nitrogen fixation and Loss in soils*, by NIL RATAN DHAR, E. V. SESHACHARYULU, N. N. BISWAS. Calcutta; 1 fasc. 25,5 cm.

Journ. Indian Chem. Soc., vol. 26, nº 5, 1949. *Loss of nitrogen in bacterial nitrification*, by NIL RATAN DHAR, M. C. PANT; 1 extrait 24,5 cm.

Bulletin of the National Institute of Sciences of India, nº 2, 1953. *Coals and their value as manure*, by NIL RATAN DHAR, B. N. P. GHILDYAL, C. P. AGRAWAL, A. M. FRANCIS, S. M. BOSE; 1 extrait 24,5 cm.

Bulletin of the chemical society Allahabad University, vol. XXII, 1954-1955. *Artificial fertilizers and organic manures in crop production*, by NIL RATAN DHAR; 1 fasc. 24,5 cm.

Annales agronomiques, nº 1, 1955. *Rôle de la matière organique dans la fertilité des sols*, par NIL RATAN DHAR. Paris, Institut national de la recherche agronomique, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Institution of Chemists (India). *The nitrogen problem*, by NIL RATAN DHAR. Calcutta, 1957; 1 fasc. 24,5 cm.

Jour. Indian Chem. Soc. Ind. and News Ed., vol 20, nºs 3-4, 1957. *Development of chemistry in India*, by NIL RATAN DHAR, vol. 27, nº 9, 1950. *Photonitrification and nitrogen loss from solutions of different ammonium salts*, by NIL RATAN DHAR, M. C. PANT; 2 extraits 25 cm.

Indian Agriculturist, vol. I, nº 2, 1957. *Nitrogen fixation and Land fertility improvement*, by NIL RATAN DHAR. Vol. II, nº 2, 1958. *Land fertility increase by organic matter*, by NIL RATAN DHAR. Vol. III, nº 2, 1959. *Organic matter and phosphates-basis of land fertility*, by NIL RATAN DHAR; 3 fasc. 25 cm.

The international Sugar Journal, 1958, 60. *Improvment in the world nitrogen position* by Nil Ratan Dhar; 1 extrait 28 cm.

Journal de Chimie physique, 1958. *Influence de la lumière sur la fixation de l'azote*, par Nil Ratan Dhar; 1 extrait 27 cm.

Proceeding of the National Academy of Sciences, India. Section A, vol. 21, Part. II, 1952. *New aspects of the value of phosphates and carbonates in land fertility*, by Nil Ratan Dhar. Parts III-VI, 1952. *Oxydation of coal in soil with or without casily oxidisable organic material*, by Nil Ratan Dhar, C. P. Agarwal. Vol. 24, Section A, Part III, 1955. *Influence of disodium hydrogen phosphate and calcium carbonate on atmospheric nitrogen fixation under sterile condition*, by Nil Ratan Dhar, S. K. Ghosh. *Nitrogen loss in soils on the application of nitrogenous compounds and its retardation by the addition of potassium chloride*, by Nil Ratan Dhar, S. K. Ghosh. *Effect of organic matter on phosphate availability*, by Nil Ratan Dhar, K. L. Nagpal. *Studies on available phosphate and exchangeable calcium in soil*, by Nil Ratan Dhar, Pritam Singh. *Retarding effect of wheat straw on nitrogen loss from soils on the addition of ammonium sulphate*, by Nil Ratan Dhar, D. P. Gour. *Importance of phosphates and other mineral constituents of some soils*, by Nil Ratan Dhar, S. M. Bose. *Effect of potassium chloride and calcium chloride on nitrification and nitrogen loss from solutions of different nitrogen rich compounds*, by Nil Ratan Dhar, S. K. Ghosh. *Fixation of nitrogen in alkali and ordinary soils by adding liginite or a mixture of lignite and straw*, by Nil Ratan Dhar, T. N. Chojer. *Influence of phosphates on amino acid formation by the action of nitrates on carbohydrates*, by Nil Ratan Dhar, T. B. Guha Roy. *Chromatographic detection of amino acids in soils*, by Nil Ratan Dhar, Timir Baran Guha Roy. *Studies in phosphates*, by Nil Ratan Dhar, D. Sharma. *Importance of calcium phosphate status of soils in relation to the loss of lime by leaching*, by Nil Ratan Dhar, S. G. Misra. *Adsorption of* H_3PO_4 H_2PO_4', HPO_4'' *and* PO_4''' *by normal soil*, by Nil Ratan Dhar, B. K. Dhar. *Efficiency of atmospheric nitrogen fixation in soil by the application of phosphate and calcium carbonate*, by Nil Ratan Dhar, S. K. Ghosh *Fixation of atmospheric nitrogen in sand by the slow oxidation of some aliphatic acids*, by Nil Ratan Dhar, S. K. Ghosh. *Loss of nitrogen in bacterial nitrification and denitrification*, by Nil Ratan Dhar, Maya Sanker Lal. *Influence of calcium phosphate in composting of organic matter*, by Nil Ratan Dhar, S. M. Bose, A. C. Gour.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 MAI 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

M. **PIERRE TARDI** (*) rend compte sommairement des réunions qui se sont tenues à Washington entre le 23 avril et le 9 mai concernant les Recherches Spatiales et où il représentait l'Académie. Ces réunions comportaient en particulier l'Assemblée générale de COSPAR (Committee on Space Research) qui est un organisme créé par le Conseil International des Unions Scientifiques.

Il s'agit par conséquent d'un organisme non gouvernemental où les discussions ne portent que sur des questions scientifiques, indépendamment de toute incidence politique. Cet organisme ne s'occupe d'ailleurs ni des questions de lancement de satellites, ni des questions concernant les moyens de propulsion, ni, d'une façon générale, de problèmes technologiques.

Certaines questions soulevées n'en demeurent pas moins délicates et il serait souhaitable que l'Académie en soit mise au courant au cours d'un Comité secret qui pourrait se tenir au cours d'une séance ultérieure, consacré à la Recherche Spatiale en France et à l'Étranger.

Il sera seulement signalé pour le moment que M. Maurice Roy, membre de l'Académie, a été élu à l'unanimité Président de COSPAR, le professeur Van de Hulst (de Leyde) qui occupait depuis trois ans la Présidence, ayant demandé a être relevé de cette fonction.

(*) Séance du 14 mai 1962.

CORRESPONDANCE.

MM. **RENÉ HAZARD, HENRI BÉNARD, JEAN-LOUIS PARROT** et **BERNARD HALPERN** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Médecine et Chirurgie, par la mort de M. *Paul Portier*.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Roger Heim** fait hommage à l'Académie du tome LIX de l'*Encyclopédie biologique*, constitué par un Ouvrage de **René Maire** intitulé : *Flore de l'Afrique du Nord* (*Maroc, Algérie, Tunisie, Tripolitaine, Cyrénaïque et Sahara*), publiée par les soins de Pierre Quézel. Volume VIII : *Dicotyledonæ : Archichlamydeæ : Centrospermales : Chenopodiaceæ, Amaranthaceæ, Nyctaginaceæ, Phytolaccaceæ, Thelygonaceæ, Aizoaceæ, Portulacaceæ, Basellaceæ.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° François Cahen. *Électrotechnique. Leçons professées à l'École supérieure d'électricité.* Préface de M. Pierre Ailleret, tome I. *Circuits et réseaux en régime permanent.*

2° D. et K. Stanley Jones. *La cybernétique des êtres vivants.* Traduit de l'anglais par M. G. Richard.

3° André Tenot. *Exercices numériques de mécanique en vue des applications industrielles.* Préface de A. Lamothe. Tome III : *Mécanique des systèmes avec résistance du milieu.* (Édition refondue.)

4° *Antoine-Laurent Lavoisier et Michel Adanson, rédacteurs de programmes des Prix à l'Académie des sciences*, par Lucien Scheler.

5° Ministère des affaires étrangères. Direction générale des affaires culturelles et techniques. *Informations scientifiques françaises*, n° 1.

Il signale également deux volumes multicopiés :

— Faculté des sciences de Paris. Séminaire Delange-Pisot. 2e année : 1960-1961. *Théorie des nombres ;*

— Id. Séminaire de *mécanique analytique et de mécanique céleste* dirigé par Maurice Janet. 4e année : 1960-1961.

DÉLÉGATIONS.

MM. **Georges Poivilliers**, **Pierre Tardi** et **Jean Coulomb** sont désignés pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Munich, les 12 et 13 octobre 1962, à l'occasion du Centenaire de l'**Association internationale de géodésie.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les ensembles arithmétiques constructibles.* Note (*) de M. **André Chauvin**, présentée par M. René Garnier.

On appelle « ordinaux de K » les entiers naturels qui sont les éléments de l'ensemble K de Spector et représentent 1 — 1 les ordinaux constructifs de Kleene. On engendre les « ensembles arithmétiques constructibles » et, simultanément, un numérotage de ces ensembles par les ordinaux de K; la relation entre entiers naturels « $x \in y$ » signifie « x est élément de l'ensemble arithmétique constructible dont un numéro est y ». Les ensembles arithmétiques constructibles sont hyperarithmétiques.

Clifford Spector a démontré (¹) qu'il existe un ensemble K d'entiers naturels qui est une partie de l'ensemble O des représentants des ordinaux constructifs de Kleene, est récursif en O, et dont les éléments représentent 1 — 1 ces ordinaux constructifs. Nous appellerons « ordinaux de K » les éléments de K et nous pourrons utiliser pour les représenter les signes usuels de la théorie des nombres ordinaux; la présence de lettres grecques dans une expression représentant un ordinal de K montrera que nous avons recours (sauf mention expresse du contraire) à une telle notation; en l'absence de lettre grecque on mettra, suivant l'usage, et si besoin est, l'indice o à l'expression considérée, après l'avoir préalablement entourée de parenthèses. K est bien ordonné en le considérant comme ensemble d'ordinaux de K, mais aussi en le considérant comme ensemble d'entiers naturels : nous réserverons les mots « avant » (« antérieur »), « après » (« postérieur »), « successifs », à la première ordination et « plus petit », « plus grand », « croissants » à la deuxième.

Nous allons engendrer simultanément :

1° une classe d'ensembles d'ordinaux de K, les « ensembles arithmétiques constructibles » (en abrégé e. a. c.). Ils sont analogues aux ensembles constructibles de Gödel (²) : ils en diffèrent, entre autres, parce qu'ils sont des ensembles d'entiers naturels et que leur génération se poursuit dans le transfini constructif seulement;

2° une énumération des e. a. c. à l'aide de tous les ordinaux de K;

3° une relation $x \in y$ entre ordinaux de K, considérés comme numéros d'e. a. c.

Le premier e. a. c. est, par définition, la partie vide de l'ensemble des entiers naturels; il est numéroté par le premier ordinal de K, o_0 (c'est-à-dire l'entier naturel 1).

Le procédé de génération est formé d'étapes successives, numérotées par les ordinaux successifs de K. Au cours de l'étape E_α on fait successivement les opérations suivantes :

1° on forme des ensembles — qui sont par définition, les e. a. c. formés à l'étape considérée — à partir d'e. a. c. formés et numérotés aux étapes précédentes (ou des numéros de ces e. a. c.);

2° on numérote ces e. a. c. par les ordinaux successifs de K, non encore utilisés comme numéros d'e. a. c. aux étapes précédentes, dans leur *ordre d'obtention* à l'étape considérée. Cet ordre d'obtention sera défini ultérieurement.

On désigne par K_α l'ensemble des e. a. c. formés et numérotés aux étapes de numéro antérieur à α, par K'_α l'ensemble des e. a. c. obtenu en ajoutant à K_α les e. a. c. obtenus à l'étape E_α et numérotés à cette étape, par k_α et k'_α les ensembles des numéros correspondants;

3° on numérote les couples ordonnés d'entiers naturels dont l'un est élément de k_α et l'autre de $k'_\alpha - k_\alpha$, par les ordinaux successifs de K qui n'ont pas encore servi de numéros de tels couples aux étapes précédant l'étape E_α, et dans l'ordre suivant : les couples d'entiers à numéroter sont rangés dans l'ordre de leurs sommes croissantes et, pour une même somme, lexicographiquement (dans l'alphabet formé de la suite naturelle des entiers). Par définition, le numérotage de ces couples de numéros est aussi le numérotage (avec répétitions) des couples d'e. a. c. correspondants;

4° on numérote de la même façon les couples non ordonnés analogues de numéros d'e. a. c.

Par définition la relation $x \in y$, entre ordinaux x et y de K, signifie que x est élément de l'e. a. c. de numéro y.

Le numéro α de l'étape considérée, E_α, peut être mis sous la forme $\alpha = \beta + 8k + i$, en utilisant comme nous l'avons dit la notation ordinale usuelle, où β est soit l'entier o, soit un ordinal-limite de K, k et i des entiers naturels, avec $0 \leq i \leq 7$ (si $\beta = 0$, il faudra ajouter l'indice o).

Si $i = 0$, par définition l'ensemble k_α est un e. a. c., l'e. a. c. obtenu à l'étape E_α : comme il est seul il n'y a pas lieu de définir son ordre d'obtention.

Si $i \neq 0$, on applique successivement l'opération F_i — prise parmi les sept ([3]) opérations F_i que nous allons définir — à tous les couples ordonnés d'e. a. c., si $i \neq 1$, à tous les couples non ordonnés de numéros de ces e. a. c., si $i = 1$, numérotés aux étapes précédant l'étape E_α, dans l'ordre des numéros de ces couples qui est, par définition, l'*ordre d'obtention* des ensembles obtenus à l'étape E_α (par l'opération F_i); ces ensembles sont, par définition, les e. a. c. obtenus à l'étape E_α. Lorsque, à l'étape E_α, on obtient un e. a. c., $F_i(xy)$, par l'opération F_i, le numéro qui lui est donné à cette étape est désigné par $f_i(xy)$ [si le numéro de E_α est considéré comme donné : sinon les notations plus précises $F_\alpha(xy)$ et $f_\alpha(xy)$ s'imposent]. Les opérations F_i sont les suivantes (dans ce qui suit, les lettres x, y, z, u, v, w, h désignent des éléments de k_α).

F_1 : $F_1(xy)$ est l'ensemble qui a pour seuls éléments x et y; en observant qu'on peut aussi obtenir des ensembles formés de deux éléments par des F_i quelconques ($i \neq 1$), nous poserons

$$u = \{vw\} \equiv (v \in u).(w \in u).(h)(h \neq v . h \neq w \to h \notin u);$$

on en déduit des expressions simples pour $u = \langle vw \rangle$ et $u = \langle vwh \rangle$ (en posant $\{x\} = \{xx\}$, $\langle xy \rangle = \{\{x\}\{xy\}\}$, $\langle xyz \rangle = \langle x \langle yz \rangle \rangle$, etc.). Observons que, d'après notre définition, les $\langle uv \rangle$, $\langle vu \rangle$, $\langle uvw \rangle$, $\langle vwu \rangle$, $\langle uwv \rangle$ qui vont intervenir sont éléments de k_α.

F_2 : $F_2(xy)$ est l'ensemble des $\langle uv \rangle$ tels que $\langle uv \rangle \in x$ et $u \in v$.

F_3 : $F_3(xy)$ est l'ensemble des u tels que $u \in x$ et $\overline{u \in y}$.

F_4 : $F_4(xy)$ est l'ensemble des $\langle uv \rangle$ tels que $\langle uv \rangle \in x$, et $v \in y$.

F_5 : $F_5(xy)$ est l'ensemble des u tels que $u \in x$ et qu'il existe un v tel que $\langle vu \rangle \in y$.

F_6 : $F_6(xy)$ est l'ensemble des $\langle uvw \rangle$ tels que $\langle uvw \rangle \in x$ et $\langle vwu \rangle \in y$.

F_7 : $F_7(xy)$ est l'ensemble des $\langle uvw \rangle$ tels que $\langle uvw \rangle \in x$ et $\langle uwv \rangle \in y$.

Remarquons que lorsqu'on forme pour la première fois un e. a. c. le numéro qu'on lui donne, à l'étape E_α correspondante, est postérieur à tous les éléments de cet e. a. c. qui sont pris dans k_α; il en est de même, *a fortiori*, des autres numéros de cet e. a. c. Donc $x \in y$ entraîne $x <_0 y$, où $<_0$ est la restriction à K de la relation ainsi désignée par Kleene pour O. Nous écrirons $x \varepsilon y$ pour indiquer que x est élément de l'e. a. c. de *premier* numéro y, et $x \varepsilon' y$ pour indiquer que x est élément de l'e. a. c. de *plus petit* numéro y (dans l'ordination de K par la suite naturelle des entiers).

On démontre que les k_α sont des ensembles récursivement énumérables (en particulier ceux d'entre eux qui sont des e. a. c.) et que les e. a. c. forment une hiérarchie d'ensembles hyperarithmétiques : le problème se pose de savoir quelle partie de la hiérarchie hyperarithmétique de Kleene forment les e. a. c.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) CLIFFORD SPECTOR, *J. Symbolic Logic*, 20, n° 2, 1955, p. 151.

(2) KURT GÖDEL, *Ann. Math. Studies*, n° 3, Princeton University Press, 1940.

(3) Et non huit, comme dans Gödel (*loc. cit.*) : nous tenons compte du résultat de Markov (*Izvestia Akad. Naouk U. R. S. S.*, Ser. Nat., 12, 1948, p. 569-570) qui permet de supprimer l'axiome B_5 (et l'opération correspondante), puisque B_6 se déduit de B_1, B_3, B_8.

ALGÈBRE. — *Construction des corps abéliens de degré* 5. Note (*) de M. **Jean-Jacques Payan**, présentée par M. René Garnier.

Généralisation au cas du degré 5, du procédé de construction des corps abéliens de degré 3 défini par A. Châtelet [1]. L'introduction de la racine cinquième d'un nombre convenablement choisi dans le corps des racines cinquièmes de l'unité permet de construire effectivement un corps abélien.

1. C (5) étant le corps des racines cinquièmes de l'unité, son groupe de Galois est formé d'éléments notés $[i]$ (i entier modulo 5) définis par $[i]\,\varepsilon_k = \varepsilon_{ik}$ (en posant $\varepsilon_k = e^{2ik\pi/5}$).

a. Quadruplet canonique. — On appellera quadruplet canonique, un système de quatre entiers conjugués $\|\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4\|$ de C (5) premiers entre eux deux à deux et sans facteur carré.

PROPOSITION. — *Un quadruplet d'entiers conjugués est canonique si et seulement si leur norme commune est sans facteur carré et sans facteur commun avec* 5.

Nous serons amené exceptionnellement à considérer que $\|\varepsilon_i, \varepsilon_{2i}, \varepsilon_{3i}, \varepsilon_{4i}\|$ i premier avec 5, définit un quadruplet canonique.

b. Idéaux essentiels [2]. — Les idéaux essentiels de C (5) sont de la forme $\mathcal{J} = (\lambda_1^5\, \alpha_1\, \alpha_2^3\, \alpha_3^2\, \alpha_4^4)$ $\lambda_1 \in$ C (5) et $\|\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4\|$ quadruplet canonique. Si $\alpha_1 = \varepsilon_i$, nous dirons que $\mathcal{J}$ est banal. Si $\lambda_i = 1$ nous dirons que $\mathcal{J}$ est canonique.

2. ÉQUATION ABÉLIENNE DE DEGRÉ 5. — Soit $P \in Q[x]$ abélien de degré 5. En numérotant convenablement les zéros de P : $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5$, les transformations du groupe de Galois de Q (θ_u) sont $\sigma, \sigma^2, \sigma^3, \sigma^4, \sigma^5 =$ identité avec $\sigma(\theta_u) = \theta_{u+1}$.

Les résolvantes de Lagrange des θ_u sont notées $\overline{\theta_{u,j}} = \sum_{i \bmod 5} \theta_{u+i}\varepsilon_j^i$, on a

$$\sigma^h\,\overline{\theta_{u,j}} = \varepsilon_j^{-h}\,\overline{\theta_{u,j}} = \overline{\theta_{u+h,j}} \qquad \text{et} \qquad [k]\,\overline{\theta_{u,j}} = \overline{\theta_{u,jk}}.$$

THÉORÈME. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que* P *de degré* 5 *soit abélien est qu'il existe deux quadruplets d'entiers conjugués de* C (5) $|\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4|$ *et* $\|\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4\|$, *le second étant canonique, tels que* $\overline{\theta_{u,j}}^2 = \overline{\theta_{u,2j}}\,(\lambda_j^2/\lambda_{2j})\,\alpha_{2j}\alpha_{4j}$, $\forall\, j = 1, 2, 3, 4$.

La condition est nécessaire. $\sigma^h\,\overline{\theta_{u,j}}^5 = (\varepsilon_j^{-h})^5\,\overline{\theta_{u,j}}^5 = \overline{\theta_{u,j}}^5 \Rightarrow \overline{\theta_{u,1}}^5 \in$ C (5). L'idéal $\left(\overline{\theta_{u,1}}^5\right)$ est un idéal essentiel $\Rightarrow \overline{\theta_{u,1}}^5 = u\lambda_1^5\alpha_1\alpha_2^3\alpha_3^2\alpha_4^4$, u étant une unité. En remplaçant éventuellement α_i et λ_1 par des nombres associés, on peut se ramener à $\overline{\theta_{u,1}}^5 = \lambda_1^5\alpha_1\alpha_2^3\alpha_3^2\alpha_4^4$ qui entraîne à son tour $\overline{\theta_{u,1}}^2\,\overline{\theta_{u,2}}^{-1} = (\lambda_1^2/\lambda_2)\alpha_2\alpha_4$.

La condition est suffisante. On se donne la trace s des θ_u et l'on obtient en posant $X = 5\,\theta_u - s$ et $m = \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$:

$$\begin{aligned}
X &= \overline{\theta_{u,1}} + \overline{\theta_{u,2}} + \overline{\theta_{u,3}} + \overline{\theta_{u,4}},\\
X\overline{\theta_{u,1}} &= \frac{\lambda_1^2}{\lambda_2}\alpha_2\alpha_4\overline{\theta_{u,2}} + \frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda_3}\alpha_3\alpha_4\overline{\theta_{u,3}} + \frac{\lambda_1\lambda_3}{\lambda_4}\alpha_2\alpha_4\overline{\theta_{u,4}} + \lambda_1\lambda_4 m,\\
X\overline{\theta_{u,2}} &= \frac{\lambda_2\lambda_4}{\lambda_1}\alpha_1\alpha_3\overline{\theta_{u,1}} + \frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda_3}\alpha_3\alpha_4\overline{\theta_{u,3}} + \frac{\lambda_2^2}{\lambda_4}\alpha_3\alpha_4\overline{\theta_{u,4}} + \lambda_2\lambda_3 m,\\
X\overline{\theta_{u,3}} &= \frac{\lambda_3^2}{\lambda_1}\alpha_1\alpha_2\overline{\theta_{u,1}} + \frac{\lambda_3\lambda_4}{\lambda_2}\alpha_1\alpha_2\overline{\theta_{u,2}} + \frac{\lambda_1\lambda_3}{\lambda_4}\alpha_2\alpha_4\overline{\theta_{u,4}} + \lambda_2\lambda_3 m,\\
X\overline{\theta_{u,4}} &= \frac{\lambda_2\lambda_4}{\lambda_1}\alpha_1\alpha_3\overline{\theta_{u,1}} + \frac{\lambda_3\lambda_4}{\lambda_2}\alpha_1\alpha_2\overline{\theta_{u,2}} + \frac{\lambda_4^2}{\lambda_3}\alpha_1\alpha_3\overline{\theta_{u,3}} + \lambda_1\lambda_4 m,
\end{aligned}$$

en exprimant que ces cinq équations en $\overline{\theta_{u,j}}$ sont compatibles, on obtient

$$\begin{aligned}
&X^5 - 5m(\lambda_1\lambda_4 + \lambda_2\lambda_3)X^3 - 5m\left[\sum_{i=1}^{4}\lambda_i^2\lambda_{3i}\alpha_{2i}\alpha_{4i}\right]X^2\\
&\quad + 5m\left[m(\lambda_1^2\lambda_4^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 - \lambda_1\lambda_2\lambda_3\lambda_4) - \sum_{i=1}^{4}\lambda_i\lambda_{3i}^3\alpha_i\alpha_{2i}^2\alpha_{4i}\right]X\\
&\quad - m\left[\sum_{i=1}^{4}\lambda_i^5\alpha_{2i}^2\alpha_{3i}\alpha_{4i}^2 + m\sum_{i=1}^{4}\alpha_i\alpha_{2i}(4\lambda_i\lambda_{3i}^2\lambda_{4i}^2 + \lambda_{2i}\lambda_{3i}^2\lambda_{4i}^2 - 4\lambda_{2i}\lambda_{3i}^3\lambda_{4i} - \lambda_i\lambda_{2i}\lambda_{4i}^3)\right] = 0.
\end{aligned}$$

Les θ_u sont donc zéros d'un polynome de Q (x) de degré 5. Les relations $\overline{\theta_{u,j}}^2\,\overline{\theta_{u,2j}}^{-1} = (\lambda_j^2/\lambda_{2j})\,\alpha_{2j}\alpha_{4j}$ combinées avec

$$5\,\theta_u - s = \overline{\theta_{u,1}} + \overline{\theta_{u,2}} + \overline{\theta_{u,3}} + \overline{\theta_{u,4}}$$

montrent que $\overline{\theta_{u,j}}$ s'exprime rationnellement en fonction de θ_u (et de $\theta_u + \theta_{u'}$); les coefficients étant dans C (5), le polynome précédent est donc irréductible. La considération du corps engendré par $\overline{\theta_{u,j}}$ montre qu'il est abélien.

3. Génération d'un corps abélien de degré 5.

Théorème. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que les quintuplets* $|\theta_u, \theta_{u+1}, \theta_{u+2}, \theta_{u+3}, \theta_{u+4}|$ *et* $|\vartheta_u, \vartheta_{u+1}, \vartheta_{u+2}, \vartheta_{u+3}, \vartheta_{u+4}|$ *(l'ordre des éléments de l'un étant défini, à une permutation circulaire près, par l'ordre des éléments de l'autre) appartiennent à un même corps abélien de degré 5 est que les quadruplets canoniques correspondants* $\|\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4\|$ *et* $\|\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4\|$ *soient associés* ($\alpha_i = u_i\beta_i$), u_i *étant une unité réelle.*

Démonstration. — On écrit $\vartheta_u = a + b\theta_{u+1} + c\theta_{u+2} + d\theta_{u+3} + e\theta_{u+4}$, ce qui entraîne $\overline{\vartheta_{u,i}} = \overline{\theta_{u,i}}\,(b\varepsilon_j + c\varepsilon_{2j} + d\varepsilon_{3j} + e\varepsilon_{4j})$ $(j.i \equiv 1 \bmod 5)$, ce qui démontre la proposition.

Les résultats obtenus montrent qu'à un corps abélien, l'ordre des éléments conjugués étant fixé à une permutation circulaire près, correspond un idéal essentiel canonique. Les autres ordres possibles donnant les idéaux conjugués.

Réciproquement, à un idéal essentiel canonique différent de (1) correspondent cinq corps abéliens obtenus avec les quadruplets

$$\| \varepsilon_i \alpha_1, \varepsilon_{2i} \alpha_2, \varepsilon_{3i} \alpha_3, \varepsilon_{4i} \alpha_4 \|;$$

à l'idéal unité il ne correspond qu'un corps engendré par le polynome $x^5 - 10x^3 + 5x^2 + 10x + 1 = 0$ obtenu pour $\alpha_i = \varepsilon_i$, $\lambda_i = 5$, $\forall i = 1, 2, 3, 4$ et $s = 0$.

(*) Séance du 14 mai 1962.
(1) A. Chatelet, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 63, 1946, p. 117 à 127.
(2) A. Chatelet, *Colloque d'Algèbre et de Théorie des nombres*, Paris, 1949, p. 103 à 106.

(Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Évaluations dans* $W^{\sigma,p}$ *pour des problèmes aux limites elliptiques mixtes dans le plan.* Note de M. **Eliahu Shamir**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit R la droite réelle. On désigne par R_+ [resp. R_-] la demi-droite fermée $x \geqq 0$ [resp. $x \leqq 0$], et par Y_+ [resp. Y_-] sa fonction caractéristique. Soit $W^{\sigma,p}(D)$, $0 < \sigma < 1$ ($D = R, R_+, R_-$) l'espace de trace obtenu par interpolation entre $W^{0,p}(D) = L^p(D)$ et $W^{1,p}(D)$. [$f \in W^{1,p}(D) \Leftrightarrow f$ et df/dx appartiennent à $L^p(D)$.] Pour que la fonction $f \in L^p(D)$ appartienne à $W^{\sigma,p}(D)$ il faut et il suffit que

$$(1) \qquad \|f\|_{{}_0W^{\sigma,p}(D)} = \left[\int_D \int_D |f(x) - f(y)|^p |x-y|^{-\sigma p - 1}\, dx\, dy\right]^{\frac{1}{p}} < \infty.$$

Désignons par $E^{\sigma,p}(D)$ l'espace des fonctions $f \in L^p(D)$ pour lesquelles

$$\|f\|_{E^{\sigma,p}(D)} = \left[\int_D |x|^{-\sigma p} |f(x)|^p\, dx\right]^{\frac{1}{p}} < \infty.$$

On voit facilement que pour $D = R_+, R_-$:

$$(2) \qquad \|f\|^p_{{}_0W^{\sigma,p}(D)} = \int_0^\infty |1 - y|^{-\sigma p - 1} \|f(x) - f(xy)\|^p_{E_x^{\sigma,p}(D)}\, dy.$$

Pour des fonctions vectorielles $f = (f, \ldots, f_m)$ les normes seront $\|f\| = \sum \|f_i\|$. Le lemme suivant se déduit d'un résultat de ([1]).

[I] Lemme. — *Si* $\sigma \neq 1/p$ *alors pour* $u \in W^{\sigma,p}(R)$:

$$\|u\|_{{}_0W^{\sigma,p}(R)} \leqq K[\|Y_- u\|_{{}_0W^{\sigma,p}(R_-)} + \|Y_+ u\|_{{}_0W^{\sigma,p}(R_+)}].$$

2. Pour des fonctions $u \in (C_0^\infty(R))^m$ on considère l'opérateur

$$Au = D\frac{1}{x + i0} \star u - C\frac{1}{x - i0} \star u \quad ([2]),$$

C et D étant des matrices régulières d'ordre m.

Pour α définie dans R_+ on désigne par $\tilde{\alpha}$ l'extension de α à R égale à zéro pour $x < 0$.

[II] Théorème. — *a. Si* $\sigma \neq 1/p$ *alors on a pour* $\alpha \in (C_0^\infty(R_+))^m$:

$$\|Y_+ A\tilde{\alpha}\|_{E^{\sigma,p}(R_+)} \leqq K\|\alpha\|_{E^{\sigma,p}(R_+)} \quad \text{et} \quad \|Y_- A\tilde{\alpha}\|_{E^{\sigma,p}(R_-)} \leqq K\|\alpha\|_{E^{\sigma,p}(R_+)}.$$

b. Si les valeurs propres de la matrice CD^{-1} *ne se trouvent pas sur le rayon* $\arg z = 2\pi[-(1/p) + \sigma]$, *alors*

$$\|\alpha\|_{E^{\sigma,p}(R_+)} \leqq K\|Y_+ A\tilde{\alpha}\|_{E^{\sigma,p}(R_+)}.$$

L'énoncé du théorème reste valable en remplaçant partout + par —. Ceci est notre résultat principal. Pour le démontrer, on introduit la trans-

formation $M\alpha = \mathcal{F}(e^{t/p}\,\alpha(e^t))$, qui diagonalise les opérateurs suivants ([3]) :

$$H_\sigma \alpha = x^{-\sigma} Y_+ \frac{1}{x+i0} \star x^\sigma \tilde{\alpha}, \qquad J_\sigma \alpha = |x|^{-\sigma} Y_- \frac{1}{x+i0} \star x^\sigma \tilde{\alpha}.$$

Par exemple, on a

$$M(H_\sigma \alpha)(\xi) = \left[1 - \exp\left(2\pi\xi + \frac{i}{p} - i\sigma\right)\right]^{-1} (M\alpha)(\xi),$$

et l'on démontre encore que les facteurs de la diagonalisation sont des multiplicateurs dans L^p à condition que le dénominateur ne soit pas nul. En utilisant (2) et le fait que pour $\lambda > 0$, $A\tilde{\alpha}(\lambda x) = A(\tilde{\alpha}(\lambda x))$, on obtient

[III] Corollaire. — *Les évaluations du théorème II sont valables si l'on remplace les normes $E^{\sigma,p}$ par les normes ${}_0W^{\sigma,p}$.*

[IV] Théorème. — *Si $\sigma \neq 1/p$ et les valeurs propres de la matrice CD^{-1} ne se trouvent pas sur le rayon $\arg z = 2\pi(-1/p + \sigma)$ alors on a pour $u \in (C_0^\infty(R))^m$,*

$$(3) \qquad \| u \|_{{}_0W^{\sigma,p}(R)} \leq K[\| Y_- u \|_{{}_0W^{\sigma,p}(R_-)} + \| Y_+ A u \|_{{}_0W^{\sigma,p}(R_+)}].$$

[V] *Remarque.* — (3) est aussi valable pour les normes $H^{\sigma,p}$ [([4]), ([5])], mais dans ce cas la condition $\sigma \neq 1/p$ est inutile. Là on exprime les normes $H^{\sigma,p}(R_\pm)$ comme dans ([6]) et l'on utilise à nouveau II et III au cas où $\sigma = 0$.

3. Soient Ω un domaine borné dans le plan, dont la frontière Γ est connexe et assez régulière (pour simplifier), et P, Q deux points sur Γ qui partagent Γ en $\Gamma = \Gamma_- + \Gamma_+$. Soient, dans $\overline{\Omega}$, L un opérateur différentiel elliptique d'ordre $2m$ et $\{B_j^+\}$, $\{B_j^-\}$ deux systèmes d'opérateurs d'ordre m_j^+, m_j^- $1 \leq j \leq m$. On suppose que les problèmes aux limites pures L, $\{B_j^+\}$ et L, $\{B_j^-\}$ vérifient les conditions qui assurent que les évaluations « pures » ([7])

$$\| u \|_{W^{s,p}(\Omega)} \leq K\left[\| L u \|_{W^{s-2m,p}(\Omega)} + \sum_j \| B_j^+ u \|_{W^{s-m_j-\frac{1}{p},p}(\Gamma)} + \| u \|_{W^{s-1,p}(\Omega)}\right],$$

$s \geq s_0$, $\quad s \neq \frac{1}{p} \pmod 1$ $\quad$ si $p \neq 2$, $\quad u \in W^{s,p}(\Omega)$ $\quad$ (et de même pour L, $\{B_j^-\}$)

sont valables. L'évaluation analogue pour le problème aux limites mixtes sera

$$(4) \qquad \| u \|_{W^{s,p}(\Omega)} \leq K\left[\| L u \|_{W^{s-2m,p}(\Omega)} + \sum_{j,\pm} \| B_j^\pm u \|_{W^{s-m_j-\frac{1}{p},p}(\Gamma_\pm)} + \| u \|_{W^{s-1,p}(\Omega)}\right].$$

Le cas général de (4) se ramène au cas des problèmes tangents (aux points P et Q) pour lesquels Ω est un demi-plan, $\Gamma_\pm = R_\pm$ et les opérateurs L, $B_j^\pm$ sont homogènes et à coefficients constants. Et ceci, d'autre part, se ramène à l'évaluation de type (3), où les matrices C et D se déterminent par les opérateurs du problème tangent.

[VI] THÉORÈME. — *Si les problèmes tangents aux points* P *et* Q *satisfont la « condition de compatibilité », c'est-à-dire si les valeurs propres de la matrice* CD^{-1} *ne se trouvent pas sur le rayon* $\arg z = 2\pi(-1/p + \sigma)$, *alors* (4) *est valable. En particulier pour un problème aux limites donné il existe des valeurs exceptionnelles* $s_1, \ldots, s_k$, $1 \leqq k \leqq 2m$, *telles que pour* $s \neq s_j \pmod 1$ $1 \leqq j \leqq k$, $s \neq 1/p \pmod 1$ *si* $p \neq 2$, et $s \geqq s_0$, *l'évaluation* (4) *soit valable.*

(1) J.-L. LIONS et E. MAGENES, *Annali di Pisa*, 15, 1961 (*voir* aussi p. 39-101).

(2) $[1/(x+i0)] \star u = \lim_{\varepsilon \downarrow 0} (1/2\pi i) \int_{-\infty}^{\infty} [u(t)/(x \pm i\varepsilon - t)]\, dt.$

(3) $\mathcal{F}$ désigne la transformation de Fourier. Pour $p = 2$ cette diagonalisation a été introduite par J. Schwartz.

(4) J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1853; J.-L. LIONS et E. MAGENES, *loc. cit.*

(5) Le cas $p = 2$ a été démontré par J. PEETRE, *Annali di Pisa*, 15, 1961.

(6) J. PEETRE, *loc. cit.* et *Comm. Pure App. Math.*, 14, 1961, p. 711.

(7) S. AGMON, A. DOUGLIS et L. NIRENBERG, *Comm. Pure App. Math.*, 12, 1959, p. 623-727; M. SCHECHTER, *loc. cit.*, 13, 1960, p. 183-201.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Approximation par les polynomes de Bernstein des solutions de certains problèmes à la frontière pour les équations intégro-différentielles d'ordre supérieur.* Note (*) de MM. **D. Mangeron** et **L. E. Krivochéine**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On énonce quelques théorèmes concernant le problème homogène de Goursat [(2), (3)], tout en indiquant dans une série de remarques nombre de résultats obtenus, ou qu'on peut obtenir par l'application systématique de la méthode polynomiale élaborée, ou bien à la suite de l'adaptation au cas des équations intégrodifférentielles non linéaires (1) du nouveau calcul algébrique des distributions à un support donné [(1), (2)].

Le calcul opérationnel algébrique des distributions à support dans R_+^n, élaboré par M. S. Vasilache [(1), (2)] a été appliqué par les auteurs aux équations intégrodifférentielles aux dérivées partielles de la forme

$$(1)\qquad D^k u(x, y) + \sum_{i=k-1}^{0} A_i D^i u(x, y) = f(x, y) + \int_a^x \int_b^y K(x-\xi, y-\eta) \sum_{i=0}^{p} B_i D^i u(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta + \iint_S M(x, y, \xi, \eta)\, F[\xi, \eta, u(\xi, \eta)]\, d\xi\, d\eta,$$

où A_i, B_i sont des constantes, $F[.]$ est un opérateur *non linéaire* et $Du = \partial^2 u(x, y)/\partial x\, \partial y$ est la dérivée totale au sens de M. Picone (3). Ils ont résolu par diverses méthodes, et en particulier par une méthode polynomiale d'approximation [(4), (6)], des problèmes à la frontière, homogènes ou non, pour certaines classes d'équations intégrodifférentielles linéaires d'ordre supérieur.

On énonce ci-dessous quelques théorèmes concernant le problème homogène de Goursat :

$$(2)\qquad D^k u(A) + \sum_{i=0}^{k-1} p_i(A)\, D^i u(A) - \lambda \iint_P \sum_{i=0}^{m} M_i(A, B)\, D^i u(B)\, dB = f(A),$$

$$(3)\qquad [D^i u(x, y)]_{x=0} = [D^i u(x, y)]_{y=0} = 0 \quad (i = 0, 1, \ldots, k-1),$$

où $p_i(A) \equiv p_i(x, y)$, $M_i(A, B) \equiv M_i(x, y, \xi, \eta)$, $f(A) = f(x, y)$ sont des fonctions données, continues dans le carré $P = [0, 1] \times [0, 1]$, λ est un paramètre, $Du(A) \equiv \partial^2 u(x, y)/\partial x\, \partial y$, tandis que l'un au moins des noyaux $M_i(A, B)$ ne s'annule pas identiquement dans aucun des domaines

$$P_1 = \{0 \leq \xi \leq x \leq 1;\ 0 \leq \eta \leq y \leq 1\} \quad \text{et} \quad P - P_1.$$

1. En tenant compte du système (2), (3), la nouvelle fonction inconnue $\varphi(A) \equiv \varphi(x, y)$ donnée par

$$(4) \qquad u(A) = \frac{1}{(k-1)!^2} \int_0^x \int_0^y [(x-t)(y-\tau)]^{k-1} \varphi(t, \tau)\, dt\, d\tau$$
$$\equiv \frac{1}{(k-1)!^2} \iint_{P_1} [(x-t)(y-\tau)]^{k-1} \varphi(B)\, dB,$$

satisfait à l'équation

$$(5) \qquad \left[D^k[.] + \sum_{i=0}^{k-1} p_i(A) D^i[.] - \lambda \iint_P \sum_{i=0}^{m} M_i(A, B) D^i[.]\, dB \right]$$
$$\times \left[\iint_{P_1} [(x-t)(y-\tau)]^{k-1} \varphi(B)\, dB : (k-1)!^2 \right]$$
$$\equiv \varphi(A) - \iint_{P_1} N_1(A, B) \varphi(B)\, dB - \lambda \iint_P N_2(A, B) \varphi(B)\, dB = f(A).$$

Soit

$$(6) \qquad \varphi_{np}(A) = \sum_{\nu=0}^{n} \sum_{s=0}^{p} \varphi(\nu : n, s : p)\, T_{n\nu}(x)\, T_{ps}(y),$$

où $\varphi(\nu : n, s : p)$ sont des constantes à déterminer et

$$(7) \qquad T_{n\nu}(x) \equiv C_n^\nu x^\nu (1-x)^{n-\nu}; \qquad T_{ps}(y) \equiv C_p^s y^s (1-y)^{p-s}$$

sont les polynomes de S. N. Bernstein [7], une solution approximative du problème s'obtient à partir du système de $n.p$ équations à $n.p$ inconnues,

$$(8) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \varphi(i:n, j:p) - \displaystyle\sum_{\nu=0}^{n} \sum_{s=0}^{p} \varphi(\nu : n, s : p) \\ \quad \times \left[\displaystyle\int_0^{i:n} \int_0^{j:p} N_1(i:n, j:p, B)\, T_{n\nu}(\xi)\, T_{ps}(\eta)\, d\xi\, d\eta \right. \\ \quad \left. + \lambda \displaystyle\iint_P N_2(i:n, j:p, B)\, T_{n\nu}(\xi)\, T_{ps}(\eta)\, d\xi\, d\eta \right] = f(i:n, j:p) \\ \qquad (i = 0, 1, \ldots, n;\ j = 0, 1, \ldots, p) \end{array} \right.$$

ou bien

$$(9) \qquad \varphi_{ij} - \sum_{\nu=0}^{n} \sum_{s=0}^{p} K_{\nu s ij}(\lambda)\, \varphi_{\nu s} = f_{ij}, \qquad \det \Delta_{np}(\lambda) \neq 0 \qquad (i = 0, 1, \ldots, n;\ j = 0, 1, \ldots, p).$$

THÉORÈME I. — *La solution approximative du problème* (2), (3) *lorsqu'on prend pour point de départ le système résolvant est donnée par*

$$(10) \qquad u_{np}(A) = \left[\sum_{\nu=0}^{n} \sum_{s=0}^{p} \rho_{\nu s}(\lambda) : (k-1)!^2 \right] \iint_{P_1} [(x-t)(y-\tau)]^{k-1} T_{n\nu}(t)\, T_{ps}(\tau)\, dt\, d\tau,$$

$$(11) \qquad \lim_{n, p \to \infty} u_{np}(A) = u(A),$$

$$(12) \qquad |u_{np}(A) - u(A)| \leq [2(x.y)^k : k!^2]\, \omega\left(\frac{1}{\sqrt{n}}, \frac{1}{\sqrt{p}}\right), \qquad A \in P,$$

où

$$(13)\qquad \varphi_{\nu s} = \rho_{\nu s}(\lambda) \qquad (\nu = 0, 1, \ldots, n;\ s = 0, 1, \ldots, p)$$

sont les solutions du système (9) *et où* $\omega(1/\sqrt{n},\ 1/\sqrt{p})$ *est le module de continuité de la fonction* (7) $\varphi(A)$

$$(14)\qquad |\varphi_{np}(A) - \varphi(A)| \leq 2\omega\left(\frac{1}{\sqrt{n}}, \frac{1}{\sqrt{p}}\right), \qquad A \in P$$

et l'on a la continuité uniforme dans le passage à la limite

$$(15)\qquad \lim_{n,p\to\infty} \varphi_{np}(A) = \varphi(A);$$

le spectre approché du problème (2), (3) *s'obtient par la résolution de l'équation obtenue en égalant à zéro le déterminant* $\Delta_{np}(\lambda)$ *du système* (9).

2. En tenant compte d'une propriété récemment établie des polynomes de Bernstein ([7]), on a le théorème suivant :

THÉORÈME II. — *Sans avoir à faire appel aux systèmes résolvants la solution approchée du problème* (2), (3) *est donnée par la méthode polynomiale sous la forme*

$$(16)\qquad B_{np}(A) = \sum_{\nu=1}^{n} \sum_{s=1}^{p} T_{n\nu}(x)\, T_{ps}(y)\, \rho_{np}(\nu, s, \lambda),$$

où les nombres $\rho_{np}(\nu, s, \lambda)$ *sont déterminés par un certain système de* $n.p$ *équations qu'on obtient, compte tenu des relations* (2), (3), (5) *de la propriété mentionnée ci-dessus* ([7]) *et du fait qu'on a mis* $x = i : n$, $y = j : p$.

3. *Remarques.* — 1° La méthode polynomiale élaborée peut être appliquée au cas des systèmes intégrodifférentiels plus généraux en utilisant la transformation intégrale

$$(17)\qquad u(A) = \Phi(A) + \iint_P (x-t)^{n-1}(y-\tau)^{\sigma-1}\varphi(B)\, dB : [(n-1)!\,(\sigma-1)!].$$

2° Pour les domaines triangulaires P limités par les droites (par exemple, $x + y = 1$, $x = 0$, $y = 0$) on peut utiliser avec profit les polynomes de type de Bernstein récemment étudiés par D. Stancu ([8]).

(*) Séance du 14 mai 1962.

([1]) S. VASILACHE, *Rev. Math. pures et appl.* (*R. P. R.*), 2, 1957, p. 181.

([2]) S. VASILACHE, *Rev. Math. pures et appl.*, 4, 1959, p. 185.

([3]) M. PICONE, *Ann. Sc. Univ.*, Jassy, Section I, (Math., Phys., Chimie), 26, n° 1, 1940, p. 183.

([4]) D. MANGERON et L. E. KRIVOCHÉINE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1190.

([5]) D. MANGERON et L. E. KRIVOŠEIN, *Atti Accad. Naz. dei Lincei, Rend.*, Cl. sci. fis., mat. e nat., 8e série, 31, 1961, p. 27.

([6]) D. MANGERON et L. E. KRIVOŠEIN, *Bul. Inst. Politehn. Iaşi*, N. S., 7 (11), fasc. 3-4, 1961, p. 27.

([7]) A. F. IPATOV, *Uč. Zapiski Petrozavodskogo Univ.*, 4, fasc. 4, 1955, p. 31-48 et 1957, p. 49-58.

([8]) D. STANCU, *Doklady A. N. S. S. S. R.*, 134, n° 1, 1960, p. 48.

(*Allée Grigore Ghica*, 25, *Jassy*, *Roumanie*.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une propriété analytique d'une certaine classe de groupes localement compacts.* Note de M. **Hans Reiter**, présentée par M. Jean Leray.

L'auteur a montré que sur un groupe abélien localement compact, il y a des fonctions f dont la variation, au sens de L^1, est « uniformément petite » lorsqu'on effectue sur f une translation par un vecteur arbitraire d'un compact donné. On prouve ici que ce résultat s'étend aux groupes résolubles localement compacts.

Soit G un groupe localement compact et soit $p \geq 1$. On dit que G satisfait à la propriété (P_p), si pour tout $\varepsilon > 0$ et tout ensemble compact $E \subset G$ il existe une fonction $s \in L^p(G)$ telle que :

1° $s(x) \geq 0$ pour tout $x \in G$;

2° $\int_G s(x)^p\, dx = 1$, où dx est une mesure de Haar à gauche sur G;

3° $\int_G |s(y^{-1}x) - s(x)|^p\, dx < \varepsilon^p$ pour tout $y \in E$.

M. J. Dieudonné a démontré que (P_1) implique (P_p) pour tout $p > 1$ et que tous les groupes de Lie nilpotents connexes satisfont à (P_1) [1]. Il a montré aussi que (P_1) n'est pas valable pour tous les groupes localement compacts [2] et a posé la question si tous les groupes de Lie résolubles ou semi-simples connexes possèdent la propriété (P_1).

Le but de cette Note est de donner une réponse affirmative pour les groupes localement compacts résolubles; elle résultera, en effet, du lemme suivant : *Soit g un sous-groupe distingué fermé de* G. *Si la propriété* (P_1) *est valable pour g et pour* G/g, *alors elle est valable pour* G.

Démonstration. — Soit $\dot{G} = G/g$ et soit π la projection canonique de G sur $\dot{G}$. Les mesures de Haar à gauche sur G, $\dot{G}$ et g seront choisies de sorte que $\int_G f(x)\, dx = \int_{\dot{G}} d\dot{x} \int_g f(x\xi)\, d\xi\ [f \in L(G)]$. On sait qu'il existe sur G une fonction continue $F(x) \geq 0$ telle que : (i) pour tout ensemble compact $\dot{C} \subset \dot{G}$, le support de F a une intersection compacte avec $\pi^{-1}(\dot{C})$; (ii) pour tout $x \in G$, on a $\int_g F(x\xi)\, d\xi = 1$ [3].

Supposons le nombre $\varepsilon > 0$ et l'ensemble compact $E \subset G$ fixés. Comme le groupe quotient $\dot{G}$ satisfait à (P_1), on peut trouver une fonction continue $\dot{s}(\dot{x}) \geq 0$ sur $\dot{G}$, *à support compact*, telle que $\int_{\dot{G}} \dot{s}(\dot{x})\, d\dot{x} = 1$ et

$$(1) \qquad \int_{\dot{G}} |\dot{s}(\dot{y}^{-1}\dot{x}) - \dot{s}(\dot{x})|\, d\dot{x} < \frac{\varepsilon}{2} \qquad \text{pour tout } \dot{y} \in \pi(E).$$

Définissons alors $f_1(x) = \dot{s}(\dot{x}).F(x)$, où $\dot{x} = \pi(x)$; la fonction f_1 est continue sur G et son support C_1 est compact. Pour y arbitrairement

choisi dans E, nous posons $k(x) = f_1(y^{-1}x) - f_1(x)$. Alors il existe un nombre M et un ensemble compact $C \subset G$, *indépendants de* $y \in E$, tels que $|k(x)| \leqq M$ pour tout $x \in G$ et que le support de k soit contenu dans C $[M = 2.\max f_1(x)$ et $C = (E.C_1) \cup C_1]$. Soit A $[= A(\varepsilon, E)]$ la mesure de Haar de $\pi(C)$ dans $\dot{G}$.

Par hypothèse, le sous-groupe $g \subset G$ possède la propriété (P_1). Cela implique qu'on peut trouver une fonction $s(\xi) \geqq 0$ sur g, avec $\int_g s(\xi)\, d\xi = 1$, telle que *pour tout* $y \in E$:

$$(2) \qquad \int_g \left| \int_g k(x\eta\xi)\, s(\xi^{-1})\, d\xi \right| d\eta < \left| \int_g k(x\eta)\, d\eta \right| + \frac{\varepsilon}{2A} \qquad (x \in G).$$

La démonstration de (2) est contenue dans un travail antérieur; elle utilise essentiellement le fait que M, C et A ne dépendent pas de $y \in E$ [4]. Il résulte de (2) que [5]

$$\int_G \left| \int_g k(x\xi)\, s(\xi^{-1})\, d\xi \right| dx < \int_{\dot{G}} d\dot{x} \left| \int_g k(x\eta)\, d\eta \right| + \frac{\varepsilon}{2}.$$

Mais par la définition de k, il vient

$$\int_g k(x\eta)\, d\eta = \dot{s}(\dot{y}^{-1}\dot{x}) \int_g F(y^{-1}x\eta)\, d\eta - \dot{s}(\dot{x}) \int_g F(x\eta)\, d\eta = \dot{s}(\dot{y}^{-1}\dot{x}) - \dot{s}(\dot{x}),$$

vue la propriété (ii) de F. En vertu de (1) on a donc

$$\int_G \left| \int_g k(x\xi)\, s(\xi^{-1})\, d\xi \right| dx < \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{2} = \varepsilon.$$

Ainsi, en posant $s_1(x) = \int_g f_1(x\xi)\, s(\xi^{-1})\, d\xi$, on a

$$\int_G |s_1(y^{-1}x) - s_1(x)|\, dx < \varepsilon \qquad \text{pour tout } y \in E;$$

de plus, $s_1(x) \geqq 0$ pour tout $x \in G$ et l'on vérifie facilement que $\int_G s_1(x)dx = 1$ (on remarquera aussi que s_1 sera continue et à support compact, si la fonction s sur g a été choisie possédant ces deux propriétés). Comme $\varepsilon > 0$ et l'ensemble compact $E \subset G$ étaient arbitraires, le lemme est démontré.

On sait que les groupes abéliens localement compacts possèdent la propriété (P_1); c'est donc vrai aussi pour les groupes localement compacts résolubles et pour tout produit semi-direct d'un groupe compact et d'un groupe abélien.

Applications :

1° Le résultat de M. Dieudonné sur les opérateurs $f \to \mu \star f$ $[f \in L^p(G)]$ s'étend à cette classe de groupes [6].

2° La même extension s'applique aux résultats du travail cité dans (4); une généralisation de ces résultats par une méthode tout à fait différente, a été obtenue par M. I. Glicksberg (7).

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) J. DIEUDONNÉ, *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 275-292; pour les résultats ci-dessus, *voir* p. 285 et théorème 2, p. 288.

(2) J. DIEUDONNÉ, *J. Reine u. Angew. Math.*, 204, 1960, p. 30-34.

(3) F. BRUHAT, *Bull. Soc. math. Fr.*, 84, 1956, p. 97-205. La démonstration est donnée à la page 103 et s'applique à tous les groupes localement compacts.

(4) H. REITER, *J. London Math. Soc.*, 35, 1960, p. 5-16. *Voir* en particulier la relation (14); dans (14) on écrivait $s(\xi)$ au lieu de $s(\xi^{-1})$, car la fonction s était symétrique; mais ici, il n'est plus nécessairement ainsi. Signalons la faute d'impression suivante : à la page 6, ligne 3 du bas, *loc. cit., on doit lire* $L^1(g)$ *au lieu de* $L^1(G)$.

(5) Voir *loc. cit.* (1), p. 11.

(6) Voir *loc. cit.* (1), p. 283-285.

(7) I. GLICKSBERG, *On convex hulls of translates*, à paraître dans le *Pacific Journal of Mathematics*.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Moyennes conditionnelles et martingales dans un espace métrique.* Note (*) de M. **Shafik Doss**, transmise par M. Maurice Fréchet.

1. Soit $(\Omega, \mathfrak{A}, P)$ l'espace des probabilités, X un espace métrique *séparable* avec la distance (x, y) entre deux de ses éléments, soit $\mathfrak{B}$ le plus petit corps borélien contenant les ensembles ouverts de X. Une fonction $x = x(\omega)$ à arguments $\omega \in \Omega$ et à valeurs $x \in X$ sera appelée variable aléatoire si $\{x(\omega) \in B\} \in \mathfrak{A}$ pour tout $B \in \mathfrak{B}$.

$\lambda \in X$ désignera une constante et nous ne considérerons que des variables aléatoires $x(\omega)$ appartenant à L_1 c'est-à-dire telles que $E(x, \lambda)$ existe.

On dira ([3]) que la constante a satisfait à

$$a = Ex$$

et on l'appellera moyenne de x si l'on a

$$(a, \lambda) \leqq E(x, \lambda) \qquad \text{pour tout } \lambda.$$

De même, si $\mathcal{F} \subset \mathfrak{A}$ est un sous-corps borélien on dira que $a = a(\omega)$ s'écrit

$$a = E(x \mid \mathcal{F})$$

et sera appelée *moyenne conditionnelle de x relativement à* $\mathcal{F}$, si l'on a

$$\text{(i)} \qquad (a, \lambda) \text{ est mesurable } \mathcal{F} \text{ pour tout } \lambda$$

$$\text{(ii)} \qquad (a, \lambda) \leqq E((x, \lambda) \mid \mathcal{F}) \text{ presque partout pour tout } \lambda.$$

Il est clair que $a(\omega)$ est alors mesurable $\mathcal{F}$ et appartient à L_1.

2. Ces moyennes conditionnelles possèdent les propriétés suivantes :

A. Si $a(\omega) = E(x \mid \mathcal{F})$ et $b(\omega) = a(\omega)$ presque partout, alors $b(\omega) = E(x \mid \mathcal{F})$.

B. Si $\mathcal{G} \subset \mathcal{F}$, $a = E(x \mid \mathcal{F})$ et a est mesurable $\mathcal{G}$, alors $a = E(x \mid \mathcal{G})$.

C. Si z est mesurable $\mathcal{F}$, alors $z = E(z \mid \mathcal{F})$.

D. Si $x_n(\omega) \to x(\omega)$ uniformément en ω sur un ensemble de probabilité 1 et si $a_n = E(x_n \mid \mathcal{F})$ et $a_n(\omega) \to a(\omega)$ presque partout, alors $a(\omega) = E(x \mid \mathcal{F})$.

E. Si $\mathcal{F}_1 \subset \mathcal{F}_2$ et $a(\omega) = E(y \mid \mathcal{F}_2)$, $b(\omega) = E(a \mid \mathcal{F}_1)$ alors $b(\omega) = E(y \mid \mathcal{F}_1)$.

3. La définition d'une martingale est alors la suivante. Avec les notations usuelles $\{x_t, \mathcal{F}_t, t \in I\}$ sera appelée une martingale si l'on a

$$x_t \text{ est mes. } \mathcal{F}_t \qquad \text{et} \qquad x_{t_1} = E(x_{t_2} \mid \mathcal{F}_{t_1}), \qquad t_1 < t_2.$$

On se restreint ici aux martingales $\{x_n, \mathcal{F}_n\}$ à paramètre discret. Leur étude, en vertu de nos définitions, se réduit à l'étude des sous-martingales positives $\{(x_n, \lambda) \mid \mathcal{F}_n\}$.

Le théorème suivant est utile dans la recherche des conditions à imposer à l'espace X pour obtenir des énoncés de convergence pour les martingales.

THÉORÈME 3-1. — *Dans un espace séparable, les conditions suivantes sont équivalentes :*

1. *Toute suite bornée est compacte.*
2. (x_n, λ) *converge pour tout* $\lambda \Rightarrow x_n$ *est convergent.*
3. *L'espace est complet et « (x_n, λ) converge pour tout $\lambda \Rightarrow$ la convergence est uniforme en λ ».*

Nous adoptons donc la forme 1 et nous supposons X tel que les suites bornées soient compactes. (L'espace est alors séparable et complet.)

4. On a les théorèmes suivants correspondants à ceux donnés par Doob ([2]).

THÉORÈME 4-1. — *Soit* $\{x_n, \mathcal{F}_n, n \geq 1\}$ *une martingale :*

(i) *Si pour un* λ, $\lim E(x_n, \lambda) = K < \infty$, *alors* $\lim x_n = x_\infty$ *existe presque partout et* $E(x_\infty, \lambda) \leq K$ ([5]).

(ii) *Les conditions suivantes sont équivalentes.* $\mathcal{F}_\infty$ *désignant le plus petit corps contenant* $\bigcup_n \mathcal{F}_n$:

a. $K < \infty$ *et* $\{x_n, \mathcal{F}_n, 1 \leq n \leq \infty\}$ *est une martingale.*

b. Les variables $x_1, x_2, \ldots$ *sont uniformément intégrables [également sommables en m.o.1 au sens de Fréchet* ([4]), p. 272].

c. $K < \infty$ *et* $E(x_\infty, \lambda) = K$.

d. $K < \infty$ *et* $\lim E(x_\infty, x_n) = 0$.

(iii) *Si pour un* $\alpha > 1$, $\lim E(x_n, \lambda)^\alpha < \infty$, *les conditions de* (ii) *sont satisfaites et l'on a* $E(x_\infty, \lambda)^\alpha < \infty$ *et* $\lim E(x_\infty, x_n)^\alpha = 0$.

Inversement si les conditions de (ii) *sont satisfaites et si* $E(x_\infty, \lambda)^\alpha < \infty$ *pour un* $\alpha > 1$, *alors* $E(x_n, \lambda)^\alpha \leq E(x_\infty, \lambda)^\alpha$, $n \geq 1$.

(iv) *Si* $E\left\{\sup_{n \geq 1}(x_{n+1}, x_n)\right\} < \infty$, *alors* $\lim x_n(\omega)$ *existe presque partout sur l'ensemble des* ω *où* $\{x_n(\omega)\}$ *est bornée.*

THÉORÈME 4-2. — *Soit* $\{x_n, \mathcal{F}_n, n \leq -1\}$ *une martingale et soit*

$$\mathcal{F}_{-\infty} = \bigcap_n \mathcal{F}_n.$$

Alors $\lim x_n = x_{-\infty}$ *existe presque partout,* $\{x_n, \mathcal{F}_n, -\infty \leq n \leq -1\}$ *est une martingale, les* x_n *sont uniformément intégrables et* $E(x_{-\infty}, \lambda) = \lim E(x_n, \lambda)$. *Si pour un* $\alpha \geq 1$, $E(x_{-1}, \lambda)^\alpha < \infty$ *alors* $\lim E(x_{-\infty}, x_n)^\alpha = 0$.

THÉORÈME 4-3. — *Si* $\{x_n\}$ *est une martingale à droite et à gauche (en un sens généralement adopté) alors* $x_{n_1} = x_{n_2}$ *presque partout.*

Enfin, si l'on suppose l'existence et l'unicité, c'est-à-dire si l'on suppose qu'il existe un seul élément $x_n(\omega)$ satisfaisant à $x_n = E(z \mid \mathcal{F}_n)$ où z est une variable aléatoire donnée, on a le

THÉORÈME 4-4. — *Soit z une variable aléatoire et soient* $\ldots \subset \mathcal{F}_1 \subset \mathcal{F}_2 \subset \ldots$ *des corps boréliens* $\subset \mathcal{A}$. *Soit* $\mathcal{F}_{-\infty} = \bigcap_n \mathcal{F}_n$ *et* $\mathcal{F}_\infty$ *le plus petit corps borélien contenant* $\bigcup_n \mathcal{F}_n$. *Alors* $\{x_n, \mathcal{F}_n, -\infty \leq n \leq \infty\}$ *où* $x_n = \mathrm{E}(z \mid \mathcal{F}_n)$ *est une martingale et l'on a*

$$\lim_{n \to -\infty} x_n = x_{-\infty}, \qquad \lim_{n \to \infty} x_n = x_{+\infty}.$$

Les démonstrations sont essentiellement basées sur les théorèmes de convergence des sous-martingales donnés par Doob [2].

(*) Séance du 7 mai 1962.

[1] V. E. BENEŠ, *Teorya Veroyatn*, 7, 1962.

[2] J. L. DOOB, *Stochastic Processes*, 1953.

[3] S. DOSS, *Bull. Sc. Math.*, 73, 1949, p. 48.

[4] M. FRÉCHET, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 10, nº 4, 1947.

[5] La convergence des x_n a été démontrée par Beneš [1] quand X est compact.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Amortissement de la turbulence. État final. Spectre d'énergie.* Note (*) de M. **Pierre Lecocq**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous nous proposons d'examiner la fin de l'amortissement de la turbulence homogène d'un fluide conducteur incompressible en présence d'un champ magnétique transversal. L'équation régissant ce problème s'obtient en linéarisant l'équation dynamique qui s'écrit

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \overline{\overline{\text{Grad}}}\, \vec{u}.\vec{u} = -\frac{1}{\rho}\overrightarrow{\text{grad}}\, p + \nu \nabla^2 \vec{u} + \frac{1}{\rho}\vec{j} \wedge \vec{B}_0. \tag{1}$$

Le terme $\overline{\overline{\text{Grad}}}\ \vec{u}.\vec{u}$ n'est évidemment pas linéaire; il nous reste donc à estimer le terme de pression, pour ce faire nous écrirons l'équation (1) dans le domaine des nombres d'ondes en utilisant la même transformation que celle utilisée dans une Note antérieure ([1]). Il vient

$$\frac{\partial}{\partial t} d\vec{U}(\vec{k}, t) = -\frac{1}{\rho} i\vec{k}\, dW - \nu K^2 d\vec{U}(\vec{k}, t) + \frac{1}{\rho} d\vec{J}(\vec{k}, t) \wedge \vec{B}_0, \tag{2}$$

dW représentant le terme transformé de p et $\vec{B}_0$ étant supposé uniforme et constant. Or on sait que ([1])

$$d\vec{J}(\vec{k}, t) = \frac{\sigma \vec{B}_0.i\vec{k}}{K^2}\left[i\vec{K} \wedge d\vec{U}(\vec{k}, t)\right]. \tag{3}$$

L'équation (2) devient alors

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \nu K^2 + \frac{\sigma}{\rho}\frac{(\vec{B}_0.\vec{k})^2}{K^2}\right] d\vec{U}(\vec{k}, t) = -\frac{i\vec{k}}{\rho}\left[dW + \frac{\sigma \vec{B}_0.i\vec{k}}{K^2}\left(\vec{B}_0.d\vec{U}(\vec{k}, t)\right)\right]. \tag{4}$$

Multiplions scalairement les deux membres de cette équation par $i\vec{k}$. Le premier membre est nul puisque

$$i\vec{k}.d\vec{U}(\vec{k}, t) = 0.$$

Par suite, il vient

$$\frac{K^2}{\rho}\left[dW + \frac{\sigma \vec{B}_0.i\vec{k}}{K^2}\left(\vec{B}_0.d\vec{U}(\vec{k}, t)\right)\right] = 0.$$

Or K^2 n'est jamais nul, donc

$$\frac{\partial}{\partial t} d\vec{U}(\vec{k}, t) = -\left[\nu K^2 + \frac{\sigma}{\rho}\frac{(\vec{B}_0.\vec{k})^2}{K^2}\right] d\vec{U}(\vec{k}, t). \tag{5}$$

Prenons $\vec{B}_0$ porté par l'axe K_z dans le domaine des nombres d'ondes, il vient alors

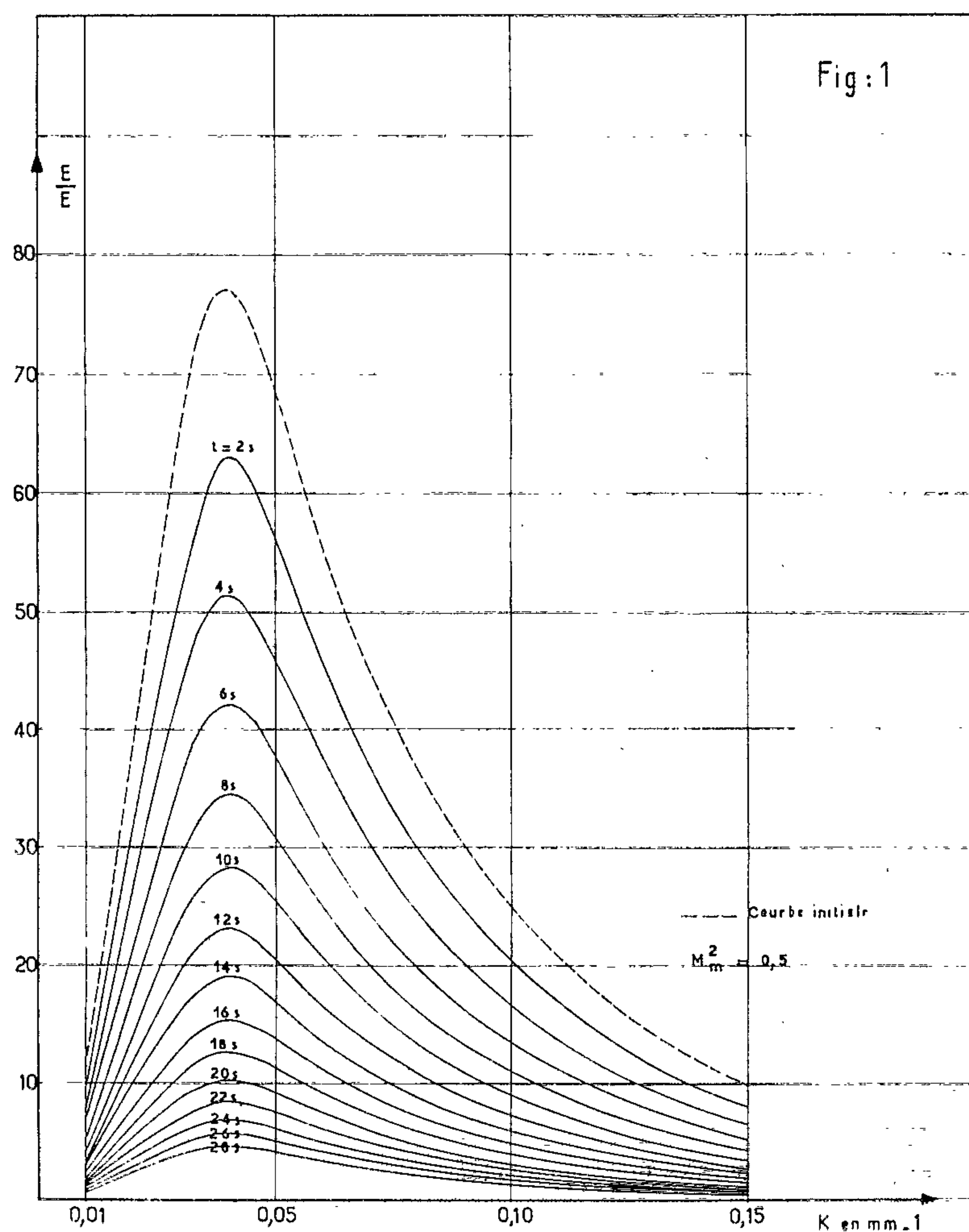
$$\frac{\partial}{\partial t} d\vec{U}(\vec{k}, t) = -\left[\nu K^2 + \frac{B_0^2 \sigma}{\rho}\frac{K_z^2}{K^2} d\vec{U}(\vec{k}, t)\right]. \tag{6}$$

D'où

$$d\vec{U}(\vec{k}, t) = d\vec{U}(\vec{k}, 0) \exp -\left(\nu K^2 + \frac{B_0^2 \sigma}{\rho} \frac{K_Z^2}{K^2}\right) t,$$

en prenant pour instant initial l'instant à partir duquel les équations linéarisées peuvent être considérées comme valables. On en déduit le spectre d'énergie :

$$(7) \qquad E(\vec{k}, t) = E_0 \exp -2\left(\nu K^2 + \frac{B_0^2 \sigma}{\rho} \frac{K_Z^2}{K^2}\right) t.$$



Partant d'un spectre E_0 de forme connue, on peut alors calculer numériquement le nouveau spectre E à l'aide de (7). En coordonnées polaires la formule (7) s'écrit

$$(8) \qquad E = E_0 \exp -2\left(\nu K^2 + \frac{B_0^2 \sigma}{\rho} \cos^2\theta\right) t.$$

Nous nous intéresserons aux spectres $E(K_Z, t)$, c'est-à-dire tels que $\cos^2\theta = 1$.

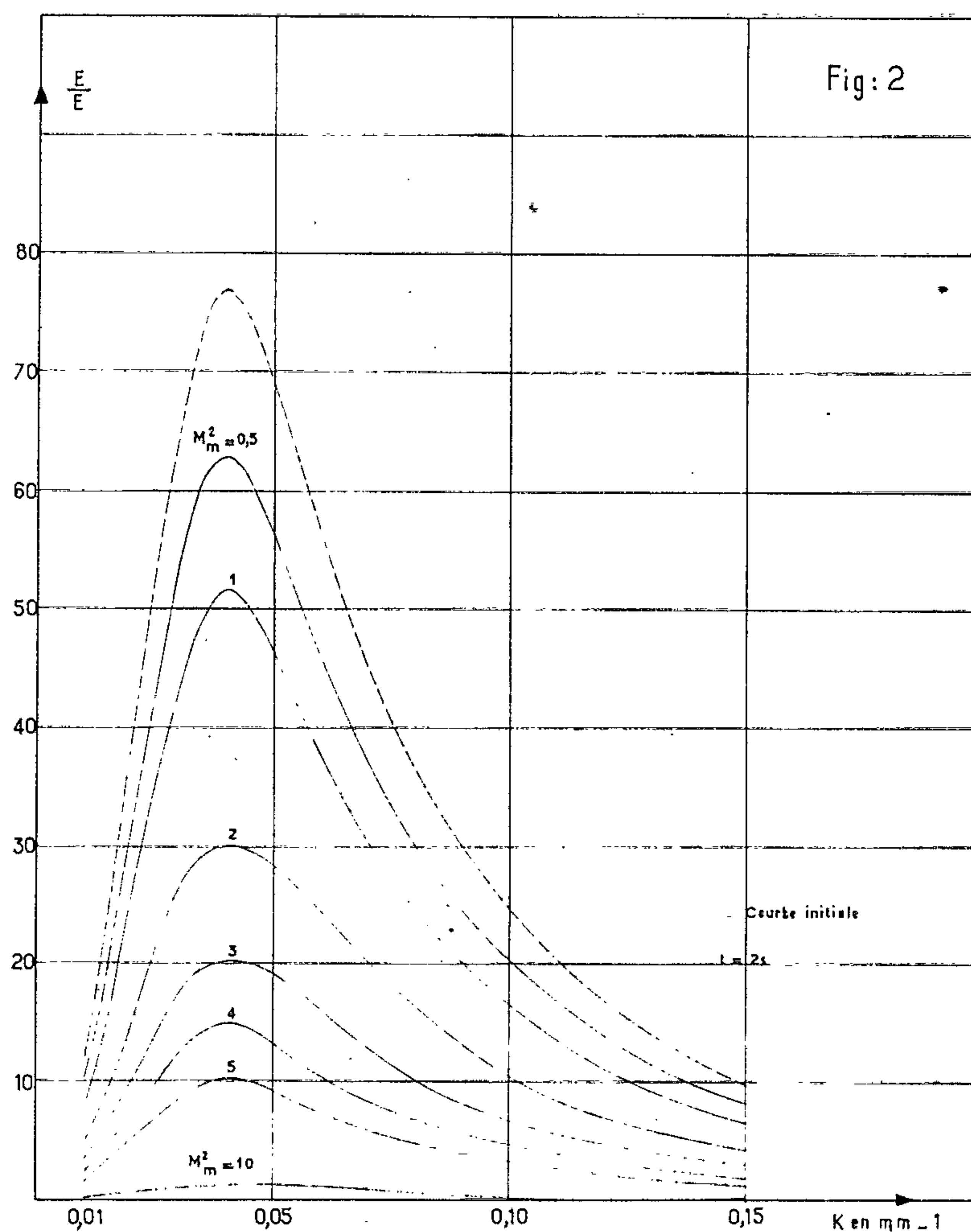
D'où

$$E = E_0 \exp - 2\nu K_m^2 T_m (x^2 + M_m^2) T,$$

K_m, T_m désignant un nombre d'onde, et un temps moyen, et

$$x = \frac{K_z}{K_m}, \qquad T = \frac{t}{T_m},$$

M_m^2, carré du nombre de Hartman moyen.



La figure 1 montre l'évolution du spectre dans le temps pour un nombre de Hartman constant.

La figure 2 montre l'influence du nombre de Hartman sur l'amortissement.

(*) Séance du 7 mai 1962.
(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1198.

(*Centre de Recherches et d'Essais de Chatou, Électricité de France.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Transformation des fonctions d'onde dans un changement de repère galiléen.* Note (*) de M. **Claude Budin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Calcul du potentiel des vitesses d'entraînement en mécanique des fluides. Applications à la transformation des fonctions d'onde en Théorie fonctionnelle et en Mécanique ondulatoire.

L'objet de cette Note est de chercher comment se transforment les fonctions d'onde en Théorie fonctionnelle et en Mécanique ondulatoire quand on effectue un changement de repère galiléen.

Nous avons les deux repères (1) et (2), et V_0 (u_0, v_0, w_0) désigne la vitesse du repère (2) par rapport au repère (1). Dans la suite, un repère aura plusieurs rôles : la notation /1 ou /2 indiquera le repère auquel on rapporte le mouvement, tandis que l'écriture (1) ou (2) désignera le repère définissant les variables indépendantes.

1. Avant de passer aux fonctions d'onde, nous examinerons le cas de la Mécanique des fluides. Soit Φ le potentiel des vitesses; on a, $\mathbf{v}$ étant la vitesse de la particule de fluide qui passe au point M (x, y, z) à l'instant t, la relation $\mathbf{v} = \operatorname{grad}\Phi$.

Connaissant $\Phi_{/1}$, cherchons $\Phi_{/2}$. La formule classique de composition des vitesses donne [avec les variables (2)] :

$$\mathbf{v}(2)_{/1} = \mathbf{v}(2)_{/2} + \mathbf{V}_0 \quad \text{soit} \quad \operatorname{grad}_{(2)}\Phi(2)_{/1} = \operatorname{grad}_{(2)}\Phi(2)_{/2} + \mathbf{V}_0.$$

La dernière relation s'intègre immédiatement :

$$\Phi(2)_{/1} = \Phi(2)_{/2} + (u_0 x_2 + v_0 y_2 + w_0 z_2) + C(t)$$

ou vectoriellement :

$$\Phi(2)_{/1} = \Phi(2)_{/2} + \mathbf{V}_0 . \overrightarrow{O_2 M} + C(t). \tag{1.1}$$

Il apparaît une constante d'intégration C (t). Pour la déterminer, nous partirons de l'équation du potentiel par rapport au repère (1), dans le cas d'un mouvement irrotationnel :

$$\frac{\partial \Phi(1)_{/1}}{\partial t_{(1)}} + \frac{1}{2}[\operatorname{grad}_{(1)}\Phi(1)_{/1}]^2 = U(1)_{/1} - \int \frac{dp}{\rho}. \tag{1.2}$$

Dans l'équation (1.2) effectuons un changement de variables; alors

$$\left\{ \begin{array}{lll} \dfrac{\partial}{\partial t_{(1)}} & \text{devient} & \dfrac{\partial}{\partial t_{(2)}} - \mathbf{V}_0 . \operatorname{grad}_{(2)}, \\ \operatorname{grad}_{(1)} & \text{devient} & \operatorname{grad}_{(2)}. \end{array} \right. \tag{1.3}$$

Puis remplaçons $\Phi(2)_{/1}$ selon la formule (1.1); la nouvelle équation est

$$\frac{\partial \Phi(2)_{/2}}{\partial t_{(2)}} + \frac{1}{2}[\operatorname{grad}_{(2)}\Phi(2)_{/2}]^2 = U(2)_{/1} - \int \frac{dp}{\rho} + \frac{1}{2}\mathbf{V}_0^2. \tag{1.4}$$

Pour que l'équation du potentiel des vitesses demeure invariante dans un changement de repère galiléen et pour qu'il soit impossible de mettre en évidence le mouvement de translation rectiligne et uniforme, on ne doit pas avoir le terme $1/2\,\mathbf{V}_0^2$ dans (1.4). Pour cela il suffit de choisir :

$$C(t) = \frac{1}{2}\mathbf{V}_0^2 . t.$$

Nous avons donc ainsi calculé le potentiel d'entraînement Φ_e quand on passe du repère (1) au repère (2) :

$$\Phi_e(2) = \Phi_e(2)_{2/1} = \mathbf{V}_0 . \overrightarrow{O_2M} + \frac{1}{2}\mathbf{V}_0^2 . t.$$

En un point M de l'espace, on a $\rho(M)_{/1} = \rho(M)_{/2}$ et l'on démontrerait facilement l'invariance de l'équation de continuité.

2. Les résultats précédents vont nous être utiles en théorie fonctionnelle [1]. Soit le cas d'un corpuscule, et l'onde physique $u(P, t)$. On a

$$u(P, t) = |u(P,t)|\, e^{ik\varphi} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} |u(P, t)|^2 = \rho(P, t), \\ \varphi = \Phi. \end{cases}$$

Par rapport au repère (1), l'onde physique est $u(1)_{/1}$. Or nous avons, d'après le paragraphe 1, en un même point M de l'espace :

$$|u_{/1}| = |u_{/2}|; \qquad \Phi_{/1} = \Phi_{/2} + \Phi_e.$$

Nous en déduisons la transformation de l'onde physique $u(P, t)$:

$$u_{/2} = u_{/1}\, e^{-ik\Phi_e}. \tag{2.1}$$

Dans ces conditions, si l'on considère l'équation en u de la Théorie fonctionnelle, celle-ci demeure invariante quand on change de repère galiléen, à condition de changer la fonction u suivant la dernière formule.

3. Si l'on compare la théorie fonctionnelle à celle de la double solution de M. Louis de Broglie [2], on a

$$\frac{1}{k} = -\frac{\hbar}{m}, \qquad U = -\frac{V}{m}.$$

A l'approximation linéaire, la théorie fonctionnelle redonne l'équation de l'onde Ψ; on en déduit la formule de transformation

$$\Psi_{/2} = e^{\frac{mi}{\hbar}\left(\mathbf{V}_0 . \overrightarrow{O_2M} + \frac{1}{2}\mathbf{V}_0^2 . t\right)}\, \Psi_{/1}. \tag{3.1}$$

Il apparaît une phase d'entraînement

$$\frac{i}{\hbar}\varphi_e = -\frac{i}{\hbar} m\left(\mathbf{V}_0 . \overrightarrow{O_2M} + \frac{1}{2}\mathbf{V}_0^2 . t\right).$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\Psi_{/2} = e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi_e}\, \Psi_{/1}.$$

4. En considérant un système de corpuscules, on aurait pour chaque corpuscule la formule (2.1) et pour l'onde barycentrique

$$u_{G/2} = e^{\frac{i}{\hbar}\mathrm{M}\left(\mathbf{V}_0.\overrightarrow{\mathrm{O}_2\mathrm{G}}+\frac{1}{2}\mathbf{V}_0^2.t\right)} u_{G/1}.$$

En prenant l'approximation linéaire de la théorie fonctionnelle, dans le cas de séparation où $\Psi = \prod_j \Psi_j$, on déduirait comme au paragraphe 3 la relation

$$\Psi_{/2} = e^{\frac{i}{\hbar}\mathrm{M}\left(\mathbf{V}_0.\overrightarrow{\mathrm{O}_2\mathrm{G}}+\frac{1}{2}\mathbf{V}_0^2.t\right)} \Psi_{/1}.$$

D'où

$$\varphi_{es} = -\mathrm{M}\left(\mathbf{V}_0.\overrightarrow{\mathrm{O}_2\mathrm{G}}+\frac{1}{2}\mathbf{V}_0^2.t\right).$$

5. La théorie de la cinétique opératorielle ([3]), permet de retrouver les résultats précédents. Pour que les opérateurs cinétiques aient la même expression formelle dans les deux repères (avec les variables correspondantes) il est nécessaire d'introduire une α-correspondance

si $\Psi = e^{\frac{i}{\hbar}\alpha}.\psi$, nous écrirons $\Psi =_\alpha \psi$,

si $\mathfrak{B}\Psi = e^{\frac{i}{\hbar}\alpha}.\mathfrak{A}\psi$, nous écrirons $\mathfrak{B} \approx_\alpha \mathfrak{A}$.

Nous devons trouver que les opérateurs cinétiques α-correspondants aux opérateurs relatifs au repère (2) sont identiques à ceux relatifs au repère (1), et de même pour ψ. Il faut

$$\alpha = \varphi_{es} \quad \text{et alors} \quad \Psi_{/2} = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha}\Psi_{/1}.$$

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) J. L. DESTOUCHES, *La quantification en théorie fonctionnelle*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(2) L. DE BROGLIE, *La physique quantique restera-t-elle indéterministe*, Gauthier-Villars, Paris, 1953; *Une tentative d'interprétation causale et non linéaire de la Mécanique ondulatoire*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(3) J. L. DESTOUCHES, *La cinétique opératorielle*, Hermann, Paris.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul des relations spectrales d'ordre supérieur pour l'électron.* Note de M. **Jean-Pierre Adam**, présentée par M. Francis Perrin.

On détermine la forme des expressions $\int a^n \sigma_{1,2}(a)\, da$ ($n = 1, 2$) où $\sigma_{1,2}$ sont les fonctions spectrales de l'électron. On obtient ainsi des relations entre $\sigma_{1,2}$ et les fonctions spectrales $\rho_{1,2}(a)$ du photon.

La connaissance des fonctions spectrales de Lehmann $\sigma_1(a)$ et $\sigma_2(a)$ pour l'électron, définies dans [1] permet de calculer la constante de renormalisation Z_2 et la masse nue m_0 de l'électron :

$$(1)\qquad (Z_2)^{-1} = \int_0^\infty \sigma_1\, da,$$

$$(2)\qquad (Z_2)^{-1} m_0 = \int_0^\infty \sigma_2\, da.$$

Le calcul des relations d'ordre supérieur :

$$(3)\qquad \int_0^\infty a\,\sigma_2^{(0)}\, da, \qquad \int_0^\infty a\,\sigma_1^{(0)}\, da, \qquad \int_0^\infty a^2\,\sigma_1^{(0)}\, da$$

fournit certaines relations entre ces fonctions et les fonctions spectrales ρ_1 et ρ_2 du photon, définies également dans [1].

L'exploitation de ces relations selon une méthode utilisée déjà pour le photon [2] devrait permettre d'obtenir des informations sur l'allure asymptotique des fonctions spectrales de l'électron, et sur les valeurs des constantes Z_2 et m_0.

Calcul des relations (3). — La méthode consiste à appliquer n fois l'opérateur $\left(\gamma\overrightarrow{\partial} + m_0\right)$ et p fois l'opérateur $\left(\gamma\overleftarrow{\partial} - m_0\right)$ dans les deux membres de (1) puis de faire $t = t'$.

Utilisant l'équation de Dirac et les relations de commutation données dans [3] on obtient les résultats suivants :

pour $n = 0$, $p = 0$ et $n = 1$, $p = 0$, on obtient les relations (1) et (2);

pour $n = 1$, $p = 1$:

$$(4)\qquad \int_0^\infty a\sigma_1^0\, da = m_0^2 - \frac{e_0^2}{2}(2\,\delta_{\nu 4}\delta_{\mu 4} - \delta_{\mu\nu})\langle 0 | \{\Phi_\mu, \Phi'_\nu\} | 0\rangle_{x\to x'};$$

pour $n = 2$, $p = 1$:

$$(5)\qquad \int_0^\infty a\sigma_2^0\, da = -m_0^3 - \frac{e_0^2}{2} Z_3 \frac{4Z_3 - 3h}{Z_3(Z_3 - h)} \int_0^\infty \sigma_2^0\, \Delta_a^1(x - x')\Big|_{x\to x'} da$$
$$+ \frac{m_0 e_0^2}{2}\{6\,\delta_{\nu 4}\delta_{\mu 4} - 3\,\delta_{\mu\nu} - 2\,\delta_{\mu 4}\gamma^4\gamma^\nu + 2\gamma^\mu\gamma^\nu\}\langle 0 | \{\Phi_\mu, \Phi'_\nu\} | 0\rangle_{x\to x'}.$$

On voit que (4) et (5) contiennent des termes en général non covariants.

Ces relations se simplifient si l'on peut écrire

$$(6)\qquad \langle 0 | \{ \Phi_\mu, \Phi'_\nu \} | 0 \rangle_{x\to x'} = \frac{1}{4} \delta_{\mu\nu} \langle 0 | \{ \Phi_\alpha, \Phi'_\alpha \} | 0 \rangle.$$

Il en est ainsi lorsque $\rho_2(a) = 0$, ce qui entraîne $h = 0$.

Les relations (4) et (5) deviennent alors

$$(4')\qquad \int_0^\infty a\sigma_1^0\, da = m_0^2 + \frac{e_0^2}{4} \langle 0 | \{ \Phi_\alpha, \Phi'_\alpha \} | 0 \rangle_{x\to x'},$$

relation donnée dans ([3]) et

$$(5')\qquad \int_0^\infty a\sigma_2^0\, da = -m_0^3 - 2e_0^2 \int_0^\infty \sigma_2^0\, \Delta_a^1(x - x')_{x\to x'}\, da,$$

finalement, si $n = 2$ et $p = 2$ et dans l'hypothèse $\rho_2 = 0$, on obtient

$$(7)\qquad \int_0^\infty a^2 \sigma_1^0\, da = m_0^4 + \frac{e_0^4}{16} (\langle 0 | \{ \Phi_\alpha, \Phi'_\alpha \} | 0 \rangle)^2_{x\to x'} + \frac{e_0^2}{2} \partial_\mu \partial'_\nu \langle 0 | \{ \Phi_\mu\, \Phi'_\nu \} | 0 \rangle_{x\to x'}$$
$$+ 2e_0^2 \int_0^\infty [a\sigma_1^0(a) + 2m_0\sigma_2^0(a)]\, \Delta_a^1(x - x')\Big|_{x\to x'} da.$$

La relation (5′) paraît particulièrement intéressante car elle ne fait pas intervenir les fonctions spectrales du photon. Nous avons étudié cette équation selon la méthode donnée dans ([2]).

Si le comportement asymptotique de σ_2 est tel que

$$(8)\qquad \frac{1}{a} \int^a \sigma_2(a')\, da' \Big|_{a\to\infty} \to 0,$$

cette équation peut se récrire :

$$(9)\qquad -m^2 - \int_{4m^2}^\infty a\Phi(a)\, da = (Z_2 m)^2 \left[-1 + \int_{4m^2}^\infty \Phi(a)\, da \right]^3$$
$$- \frac{\alpha_0}{\pi} \left[-\int_0^\infty da + \int_{4m^2}^\infty \frac{da}{a} \int_{4m^2}^a da' \int_{4m^2}^{a'} \Phi\, da'' \right]$$

avec $\sigma_2^0 = Z_2 \sigma_2$,

$$(10)\qquad \sigma_2 = -m\,\delta(a - m^2) + m\Phi(a)\,\theta(a - 4m^2),$$

introduisant une coupure Λ^2 sur les intégrales, et effectuant un développement en théorie de perturbation :

$$(11)\qquad \Phi(a) = \alpha_0 \Phi_1(a) + \alpha_0^2 \Phi_2(a),$$

cette relation possède la propriété de relier en un système récurrent les parties asymptotiques des différents ordres de ce développement.

On obtient ainsi, au premier ordre en α_0 :

$$\Phi_1(a) \to \frac{1}{\pi} \frac{1}{a - 3m^2} \theta(a - 4m^2)$$

en accord avec (8), ceci nous permet de calculer m_0 au premier ordre en α_0 (ou en $\alpha = \alpha_0$ à cet ordre), on obtient

$$m_0 = m\left[1 - \frac{5\alpha}{4\pi}\,\mathrm{Log}.\Lambda^2\right],$$

résultat en désaccord avec le calcul de perturbation qui donne

$$m_0 = m\left[1 - \frac{3\alpha}{4\pi}\,\mathrm{Log}.\Lambda^2\right].$$

Cette méthode d'exploitation de relation du genre (5′) ayant permis de retrouver les résultats de la théorie de perturbation pour les constantes de renormalisation du photon, il semble que le désaccord provienne de l'hypothèse $\rho_2(a) = 0$.

Si $\rho_2(a) \neq 0$ la relation (5) fait intervenir les fonctions spectrales du photon, et la méthode précédente ne pourrait s'appliquer que si l'on connaissait une relation entre les coupures à imposer aux intégrales en ρ et en σ.

Le même problème se pose pour utiliser les relations (4) et (7) où intervient la fonction ρ_1 de Lehmann.

(1) H. LEHMANN, *Nuovo Cimento*, 11, 1954, p. 342.
(2) B. JOUVET, à paraître dans *Nuovo Cimento*.
(3) B. JOUVET, *Nuovo Cimento*, 20, 1961, p. 28.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la torche de haute fréquence à des pressions inférieures à* 1 atm. Note (*) de M. **Teodor Bohăţiel**, transmise par M. Horia Hulubei.

On a souvent admis que l'ionisation dans la torche de haute fréquence est de nature thermique et que la température de la flamme pourrait donc être déduite en étudiant le spectre de bandes de l'oxyde d'azote produit dans la flamme. C'est ainsi que G. Cristescu et R. Grigorovici [1] ont trouvé que la température est de 3 000°K dans l'enveloppe de la flamme et de 3 500-3 800°K à son intérieur (dans son noyau).

Nikolaev, Nichiforov et Blagostenev [2] ont trouvé pour l'enveloppe de la flamme la température de 2 200°K.

Une étude systématique de la torche de haute fréquence dans des gaz différents à la pression atmosphérique a été fait par J. D. Cobine et D. A. Wilbur [3].

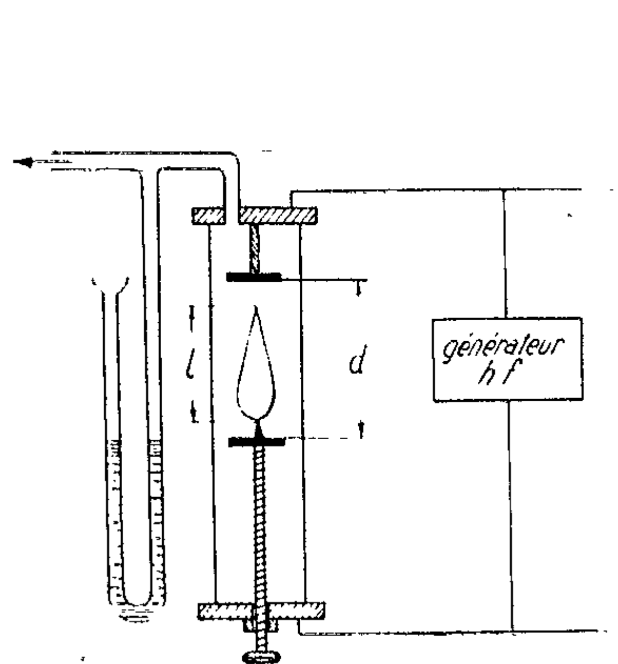


Fig. 1.

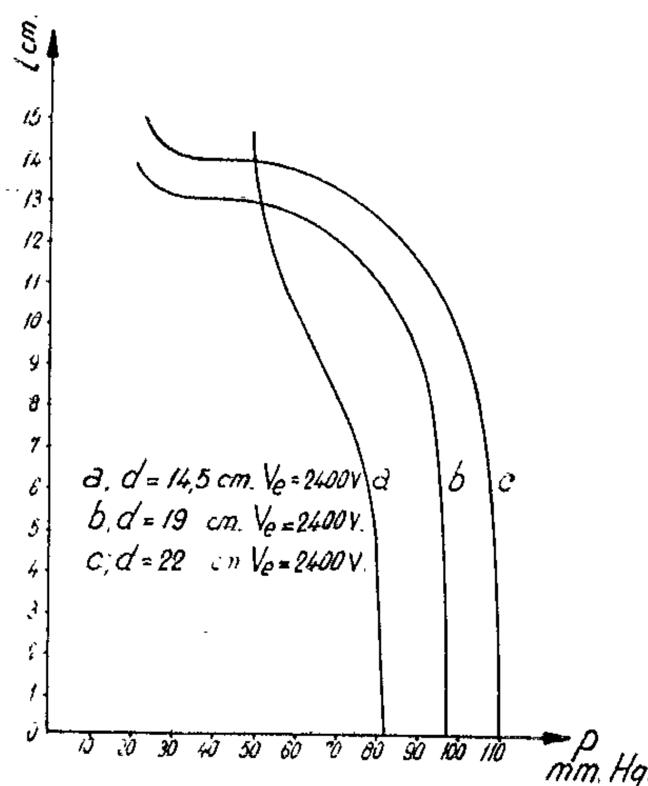


Fig. 2.

Nous allons tâcher de déterminer la mesure dans laquelle l'ionisation thermique contribue à l'entretien de la flamme de haute fréquence.

A cette fin, nous avons étudié la torche de haute fréquence à des pressions inférieures à 1 atm.

La figure 1 représente le dispositif ayant servi aux expériences. La flamme est obtenue dans un tube de 11 cm de diamètre et de 50 cm de longueur. Deux électrodes pénètrent à l'intérieur du tube par l'intermédiaire de deux plaques métalliques fixées à ses deux extrémités.

La position de l'électrode inférieure à laquelle est fixée une pointe en tungstène, peut être variée depuis l'extérieur, à l'aide d'une vis.

La distance entre les électrodes peut être variée de 0-22 cm.

La pression à l'intérieur du tube varie de 20-760 mm Hg. La tension de haute fréquence, appliquée entre les électrodes, est mesurée au moyen d'un voltmètre électronique. Le générateur est du type « push-pull » muni de deux tubes électroniques « Eimac 100 Th/VT 218 ». Sa fréquence varie de 10-40 MHz, mais nous nous sommes fixé à 18 MHz, fréquence la plus convenable pour notre travail.

A la pression atmosphérique, la flamme, brillante, a 1-2 cm de longueur et touche aux deux électrodes. A des pressions inférieures et à des distances plus grandes entre les électrodes, la flamme se détache de l'électrode



Fig. 3.



Fig. 4.

supérieure, sa longueur et son diamètre augmentent, mais l'éclat de son noyau diminue.

La figure 2 représente la variation de la longueur l de la flamme (en ordonnée) en fonction de la pression p (en abscisse), de la distance d entre les électrodes et de la tension V_e entre les électrodes, mesurée en volts.

Pour une distance d entre les électrodes beaucoup plus grande que la longueur l de la flamme, la longueur de la flamme diminue lorsque la pression p monte de 20-30 mm Hg, reste constante de 30-70 mm Hg, pour tomber rapidement, lorsqu'elle monte à 100-110 mm Hg.

Lorsque la distance d entre les électrodes diminue et que, par conséquent, le champ électrique est plus fort, on observe dans le cas des petites longueurs de la flamme, que les mêmes variations comme ci-dessus ont lieu, mais à des pressions plus élevées.

La figure 3 représente une flamme à la pression de 90 mm Hg, la distance d entre les électrodes étant de 22 cm et la tension V_e appliquée de 2 400 V.

La longueur l de la flamme est de 9 cm. A cette pression, le noyau central est bien visible.

La figure 4 représente la flamme à la pression de 20 mm Hg, la tension appliquée étant de 3 200 V.

La longueur de la flamme est de 10,5 cm.

Dans cette flamme, aussi bien que dans d'autres ayant l'aspect de celle de la figure 3, on observe des maximums et des minimums lumineux équidistants. Dans la figure 4 les positions des maximums sont marquées par des lignes horizontales. A l'œil nu elles paraissent beaucoup plus clairement que dans la photographie.

Les résultats expérimentaux permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° L'excitation thermique seule ne saurait expliquer pourquoi, lorsque la pression tombe, le volume de la flamme augmente. L'entretien de la flamme par l'ionisation thermique exige l'emploi d'une certaine température qui, dans le cas qui nous occupe, décroît au fur et à mesure que le volume de la flamme augmente; ce volume peut, aux basses pressions, devenir de 20-50 fois plus grand qu'à la pression atmosphérique. Évidemment, la densité des ions dans la flamme décroît aussi puisque l'énergie totale absorbée du générateur reste approximativement constante.

Aux basses pressions la flamme diminue d'éclat en passant du jaune or clair au rouge foncé (mauve).

2° D'autre part, l'apparition dans la flamme des ondes stationnaires ne saurait être expliquée par l'ionisation thermique, mais s'explique bien par des phénomènes électriques bien connus de propagation dans les gaz ionisés [(4), (5), (6)].

3° Il semble donc bien probable que le phénomène principal, dans la torche de haute fréquence, est l'excitation électrique qui entretient l'ionisation de la flamme.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) G. Cristescu et R. Grigorovici, *Naturwiss*, 29, 1941, p. 511.

(2) K. N. Mochalov, *Doklady, Acad. Nauk S. S. S. R.*, 67, p. 241.

(3) J. D. Cobine et D. A. Wilbur, *J. Appl. Phys.*, 22, n° 6, 1951, p. 835.

(4) R. W. Wood, *Phys. Rev.*, 35, 1930, p. 1.

(5) Mlle M. Chenot, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 38 et 673.

(6) Th. V. Ionescu, *J. Phys. Rad.*, 5, 1934, p. 578.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Sur les électrons à grande vitesse dans la décharge en courant continu dans les gaz.* Note (*) de M. **Radu Pârvan**, transmise par M. Horia Hulubei.

Dans ce Mémoire, nous allons tâcher de vérifier si la loi établie, au début de ce siècle, par J. Stark ([1]) et F. W. Aston ([2]), qui fait dépendre la chute cathodique V de l'intensité I du courant traversant le tube et de la pression p du gaz employé, s'applique aux électrons à grande vitesse quittant la cathode.

Dans le cas de nos mesures, la formule $V = (A/p)\sqrt{I}$ s'applique à un grand nombre de gaz dont les pressions sont comprises entre 0,1 et 0,7 mmHg, aussi longtemps que les tensions appliquées au tube à décharge sont suffisamment grandes. Dans cette formule, A désigne une constante, fonction de la nature du gaz et des dimensions du tube.

Voici brièvement la méthode de mesure employée ([3]) : Lorsque la région comprise entre la lisière négative et la colonne positive se trouve dans un champ magnétique H uniforme et parallèle à l'axe du tube, on voit apparaître dans ce tube des fuseaux lumineux (*fig.* 1) très bien constitués, et produits par les électrons à grande vitesse. Mais, lorsque l'espace compris entre la lisière négative et la cathode est introduit, lui aussi, dans le champ magnétique les fuseaux disparaissent.

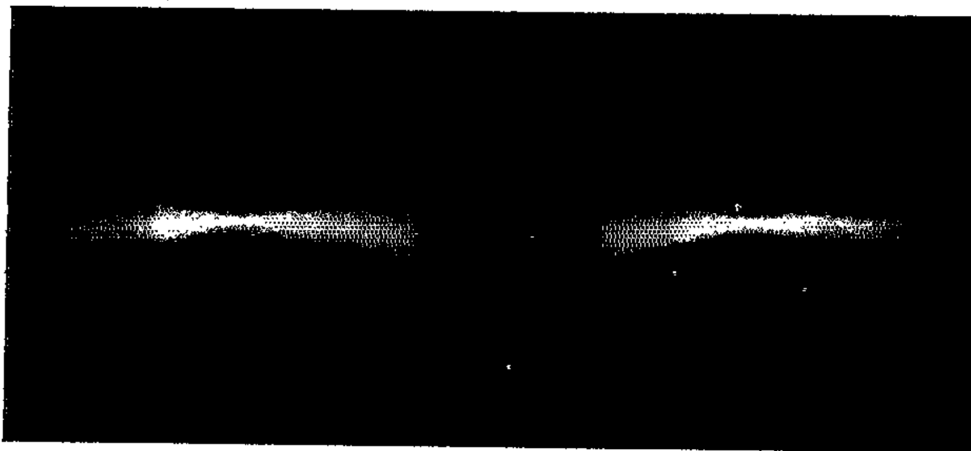


Fig. 1.

En admettant que les électrons à grande vitesse traversant un plan normal, situé dans la région de la lisière lumineuse, ont acquis, entre la cathode et ce plan, outre la vitesse v_1 parallèle à l'axe du tube, une vitesse tangentielle v_r, proportionnelle à leur distance à cet axe, on peut établir les formules suivantes ([2]) :

$$v_1 = \frac{l_f}{2\pi}\frac{eH}{m}, \qquad v_r = \frac{Her}{2m},$$

où l_f désigne la longueur d'un fuseau et v_r la vitesse tangentielle des électrons, correspondant au rayon maximal, r, du même fuseau.

A la place des vitesses v_1 et v_r, on pourra substituer les chutes de potentiel V_1 et V_r, auxquelles ces vitesses sont dues.

La longueur de notre tube était de 126 cm, son diamètre de 7 cm, et le diamètre des électrodes d'aluminium de 6 cm. Les tensions U, appliquées au tube, variaient de 10^3 à 7.10^3 V.

Les mesures ont été faites dans l'oxygène, l'hydrogène, le mercure et l'argon. Dans la vapeur de mercure nous n'avons travaillé qu'à la tension de la vapeur correspondant à la température de la chambre (20°C) et à la tension de la vapeur correspondant à la température de fusion de la glace.

Le champ magnétique était obtenu au moyen de trois bobines disposées à des distances approximativement égales à leurs rayons moyens.

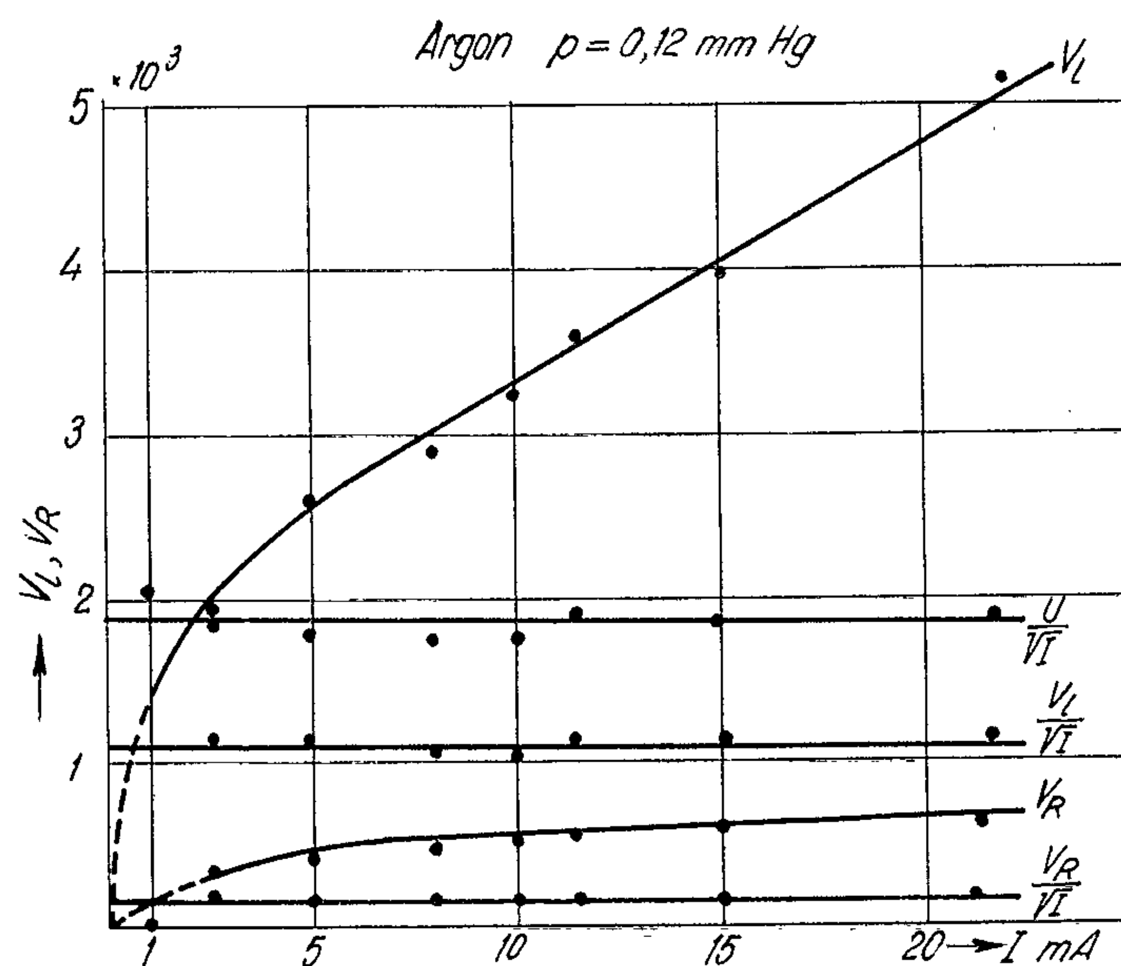


Fig. 2.

Dans la région du champ magnétique uniforme, on voit apparaître plusieurs fuseaux dont la longueur varie très peu lorsqu'on passe de l'un d'eux au suivant. Lorsque le champ magnétique croît, le nombre des fuseaux dans la même région croît tandis que leurs diamètres diminuent ([3]).

Les figures 2 et 3 présentent les résultats des mesures effectuées dans l'argon et l'oxygène, aux pressions de 0,12 et 0,13 mm Hg. On peut constater que la loi $V = A(\sqrt{I}/p)$ s'applique aux électrons à grande vitesse dans l'argon, aussi bien à la composante longitudinale, qu'à la composante radiale. En outre, elle s'applique non moins bien aux électrons rapides dans l'hydrogène et dans la vapeur de mercure.

En ce qui concerne l'oxygène, dans le cas des courants faibles ou, ce qui revient au même, des petites tensions appliquées au tube, la loi n'est plus valable pour les électrons rapides, non plus pour les tensions U appliquées au tube. Toutefois, dans le cas des courants plus intenses, elle peut encore être considérée comme valable.

Cet écart de la loi pourrait être attribué à la variation des sections effectives de choc entre les électrons à vitesse moyenne et les molécules d'oxygène, ou bien entre ces mêmes électrons et les ions négatifs d'oxygène, engendrés dans cette région.

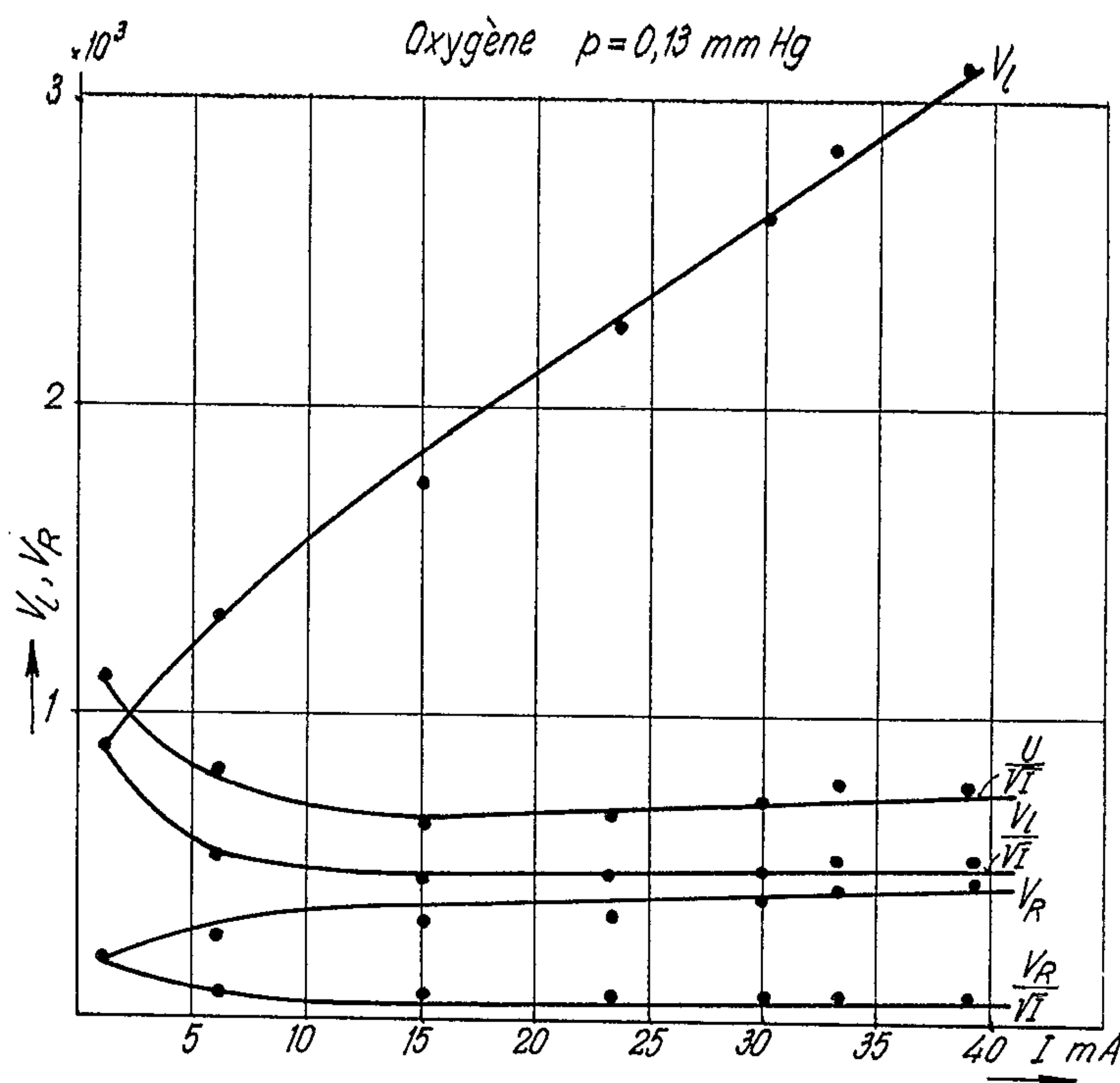


Fig. 3.

Une autre conclusion, présentant de l'intérêt est la suivante :

La loi de Stark-Aston, sous sa forme simplifiée, s'applique non seulement aux électrons rapides, accélérés dans l'intervalle entre la cathode et la lisière négative, mais aussi au gaz ionisé entre la cathode et l'anode (c'est-à-dire, dans notre cas, à l'espace entre la cathode et la colonne positive). Et comme

$$\frac{U}{\sqrt{I}} = \frac{A}{P},$$

on peut en déduire qu'elle s'applique aussi à la différence de potentiel entre deux points a et b, définis de manière que

$$\frac{V_a - V_b}{\sqrt{I}} = \frac{A_{ab}}{p},$$

où A_{ab} est la constante appropriée à cet intervalle pour un gaz donné.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(¹) J. STARK, *Physik. Z.*, 3, 1902, p. 274.

(²) F. W. ASTON, *Proc. Roy. Soc.*, 79, 1907, p. 91.

(³) TH. V. IONESCU, *Ann. Sc. Univ. Jassy*, 2, 1936, p. 153.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'observation et la caractérisation de nouvelles bandes du système* ($B^2\,\Sigma_u^+ - X^2\,\Sigma_g^+$) *de* CN *dans le spectre de la décharge électrique haute tension à travers l'acétonitrile.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Louis Marsigny**, transmise par M. Georges Champetier.

Lors d'un récent travail, les auteurs ont effectué l'analyse de la structure fine des bandes (20, 16), (17, 14), (18, 15) et (14, 12) du système violet de CN (1), (2). Un examen approfondi du spectre qui a permis cette étude a révélé la présence d'un grand nombre de bandes nouvelles, dont la plupart peuvent être attribuées au système ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) du radical CN : bandes (11, 7), (15, 11), (16, 14), (20, 17), (21, 18), (13, 12), (17, 16), (21, 19), (16, 16), (20, 20) et (6, 8), situées respectivement à 3 048, 3190, 3 636, 3 646, 3 712,5, 3 731, 3 926,5, 3 946,5, 4133, 4 410 et 4 494,6 Å.

Une étude spectroscopique de la décharge électrique haute tension alternative (10 000 V; 1,5 kVA) à travers CH_3CN, $(CH_3)_2NH$ et $(CH_3)_2N—NH_2$, en régime dynamique rapide, nous a permis récemment de caractériser les bandes (20, 16), (17, 14), (18, 15) et (14, 12) du système violet de CN, situées respectivement à 3 442,7, 3 475, 3 528,7 et 3 542,3 Å, et d'effectuer l'analyse de leur structure fine [(1), (2), (3)].

Nous avons repris nos investigations avec l'acétonitrile, et un examen approfondi du spectre ultraviolet et proche-visible de la décharge électrique haute tension à travers cette substance, nous a permis d'observer la présence de nombreuses bandes, non encore signalées, dégradées soit vers le violet, soit vers le rouge, dont la plupart peuvent être attribuées au système violet de CN ($B^2\,\Sigma_u^+ - X^2\,\Sigma_g^+$).

A. *Bandes attribuées au radical* CN. — Le calcul, et l'examen du tableau schématique de Deslandres, relatif au système violet de CN, a permis de caractériser, parmi toutes les nouvelles bandes observées, une douzaine d'émissions, dégradées vers le rouge, appartenant au système ($B^2\,\Sigma_u^+ - X^2\,\Sigma_g^+$) de CN (bandes de queue). Une seule de celles-ci, dégradée vers le violet, serait la bande (6,8) de ce système, située à 4 494,6 Å. Les longueurs d'ondes des têtes de bandes sont portées dans le tableau I, ci-dessous :

TABLEAU I.

v', v''.	λ(Å).	v', v''.	λ(Å).
11,7	3048,5 (R)	17,16	3926,5 (R)
15,11	3190 (R)	21,19	3946,5 (R)
16,14	3636 (R)	16,16	4133 (R)
20,17	3646 (R)	20,20	4410 (R)
21,18	3712,5 (R)	6,8	4494,6 (V)
13,12	3731 (R)		

B. *Autres émissions.* — Il nous a été possible également d'observer de nombreuses autres émissions nouvelles, dégradées soit vers le violet, soit vers le rouge, dont les émetteurs n'ont pas été caractérisés. Les longueurs d'ondes des têtes de ces bandes sont portées dans le tableau II ci-dessous :

TABLEAU II.

2968,8 (V)	3279,2 (?)	4010 (R)	4358 (V)
2971,4 (V)	3353,0 (R)	4099 (R)	4445 (V)
2973,0 (V)	3605,0 (R)	4236,2 (V)	4635 (R)
2974,6 (V)	3694,3 (V)	4296 (R)	

C. *Conclusion.* — Le spectre de la décharge électrique haute tension alternative à travers CH_3CN montre une émission intense du système violet de CN, en particulier des bandes de queue, qui correspondent à des transitions à partir des niveaux de vibration les plus élevés de l'état $B^2\Sigma_u^+$. L'émission du deuxième système positif de N_2 est moins intense que dans le cas de la décharge à travers $(CH_3)_2N—NH_2$ et $(CH_3)_2NH$.

L'intensité d'émission des bandes de queue du système $(B^2\Sigma_u^+ — X^2\Sigma_g^+)$ de CN est renforcée par rapport à celle des bandes du même système, dégradées vers le violet ($v' \leqq 6$), qui se trouve être diminuée simultanément. Il semble donc que l'excitation de la molécule CN, dans les niveaux supérieurs de l'état $B^2\Sigma_u^+$, se fait au détriment des niveaux inférieurs de cet état, et entraîne de ce fait, dans ceux-ci, une diminution de la densité de population.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) G. PANNETIER, L. MARSIGNY et M. BRÉMOND, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(2) G. PANNETIER et L. MARSIGNY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1957.

(3) G. PANNETIER, L. MARSIGNY, A. G. GAYDON et M. BRÉMOND, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Méthode d'étude de la relaxation d'atomes alcalins orientés optiquement.* Note (*) de Mme **Marie-Anne Bouchiat** et M. **Jean Brossel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Description d'une méthode d'étude des temps de relaxation, utilisant les transitoires de pompage optique.

L'utilisation de phénomènes transitoires pour l'étude de la relaxation d'atomes orientés en phase vapeur par pompage optique a été effectuée pour la première fois par Franzen (1) pour le rubidium et de manière plus complète par Cagnac (2) pour ^{199}Hg. Les signaux de Franzen sont difficilement interprétables. Il opère avec une source et une cellule (10 cm d'épaisseur, à 40°C) contenant le mélange naturel ^{85}Rb-^{87}Rb en présence d'un gaz tampon. Trois causes de relaxation interviennent dans ces mesures : les parois, le gaz tampon et « l'échange » entre isotopes différents. L'épaisseur optique de la cellule est telle que le « pompage hyperfin » (3) est appréciable. Les mesures décrites ci-après concernent la relaxation par les *parois seules*. Elles sont effectuées en l'absence de gaz tampon et sur un isotope pur (^{87}Rb : 98,2 %; ^{85}Rb : 99,6 %). Les parois sont recouvertes d'enduits de paraffines saturées évaporées sous vide, ou d'enduits obtenus à partir de dichlorodiméthylsilane. Nous opérons sur des cellules sphériques de 6 cm de diamètre à température ordinaire et nous avons vérifié que l' « échange » entre atomes identiques n'influe pas sur la relaxation longitudinale, dans les conditions d'observation définies ci-après.

L'orientation de la vapeur est produite par irradiation σ^+ de la cellule par la raie D_1 seule (7 947 Å). On mesure l'intensité absorbée L_a sur ce faisceau et ses variations au cours du temps. Dans les conditions ci-dessus l'absorption est petite et l'affaiblissement des deux composantes hyperfines de D_1 est approximativement le même — par suite, le pompage hyperfin est négligeable si la source excitatrice émet *les deux composantes de* D_1 *avec la même intensité* (« broad line »). Dans le but d'avoir un signal dont l'interprétation est simple, comme nous l'expliquons ci-dessous, *nous nous sommes placés dans ce cas* en prenant des lampes (excitées à 2 400 mc/s) de 10 mm d'épaisseur et 25 mm de diamètre, contenant les isotopes purs ^{85}Rb et ^{87}Rb et 1 mm d'argon. Le métal est maintenu dans un queusot à 130°C. Les conditions de renversement dans la lampe sont telles que l'émission est sensiblement « broad line ». On peut alors démontrer que, *dans cette hypothèse,* la lumière absorbée est donnée avec les notations de la référence (4), par

$$L_a = \frac{2}{3T_p}\left\langle \frac{1}{2} - S_z \right\rangle.$$

En dépit du spin nucléaire et du grand nombre de niveaux, L_a *varie comme la polarisation électronique moyenne* $\langle S_z \rangle$ *de la vapeur* et permet l'étude de sa relaxation.

La méthode d'étude est la suivante : la polarisation $\langle S_z \rangle$ dépend de trois facteurs : *a*. l'intensité de la lumière pompante I; *b*. la relaxation; *c*. l'intensité H_1 d'un champ de radiofréquence induisant des transitions entre les sous-niveaux de l'état fondamental. Comme dans les expériences de Cagnac [2] nous gardons les facteurs *a* et *b* fixes. Nous faisons varier *c* au cours du temps en modulant l'amplitude de H_1 entre O et H_1 en ondes carrées de fréquence réglable entre 0,1 et 10 c/s. La polarisation $\langle S_z \rangle$ oscille donc entre deux valeurs $\langle S_1 \rangle$ correspondant à la vapeur partiellement désorientée par H_1, et $\langle S_2 \rangle$ correspondant à l'orientation maximale

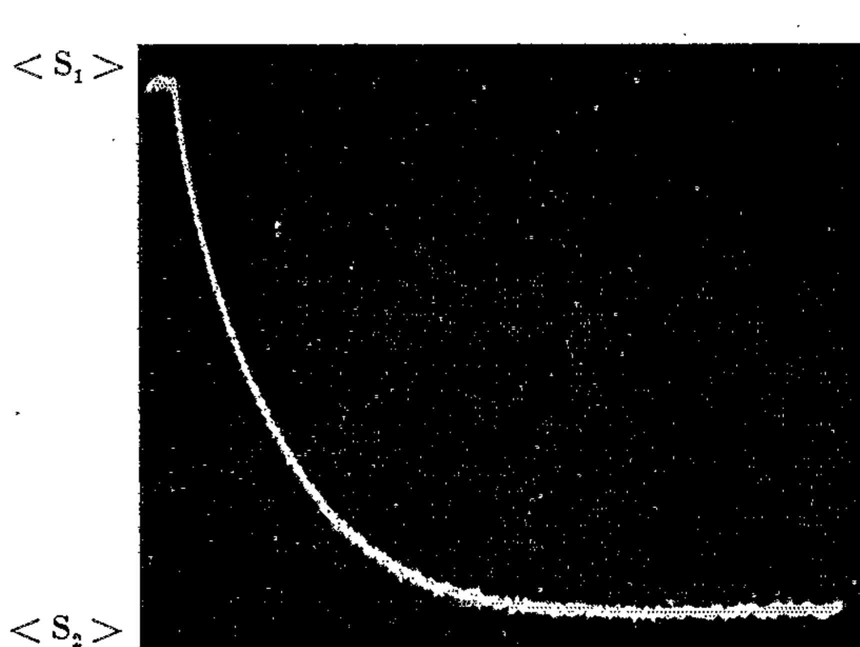


Fig. 1.

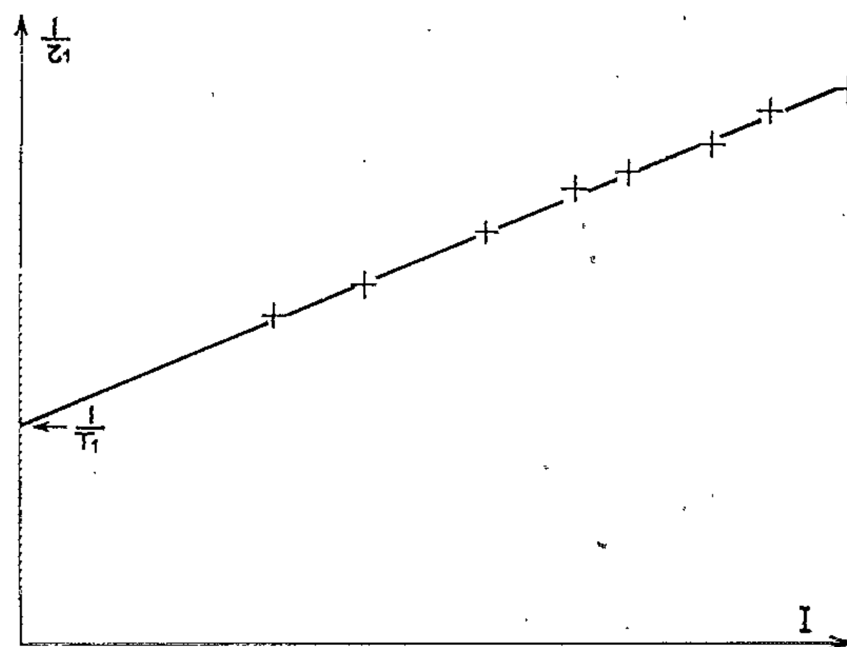


Fig. 2.

en présence de relaxation. On observe donc deux types de transitoires : 1° passage de $\langle S_1 \rangle$ à $\langle S_2 \rangle$ à la coupure de H_1 (transitoire de pompage); 2° passage de $\langle S_2 \rangle$ à $\langle S_1 \rangle$ à l'établissement de H_1 (transitoire de radiofréquence). L'expérience donne les résultats suivants :

Le transitoire de pompage optique (*fig.* 1) est une *exponentielle* de constante de temps τ_1. Il en est ainsi aux intensités pompantes I les plus fortes utilisées, ou aux faibles intensités lorsque le transitoire de pompage est déterminé essentiellement par la relaxation. Nous avons vérifié que ce résultat demeure quel que soit l'état initial correspondant à $\langle S_1 \rangle$: il en est ainsi, que H_1 soit faible [état partiellement orienté et possédant un certain degré de cohérence [4]] ou fort. Il en est aussi de même pour les valeurs du champ statique H_0 où les résonances Zeeman sont résolues (découplage IJ) et où H_1 ne résonne que sur l'une d'elles.

On trouve enfin que $1/\tau_1$ est une fonction linéaire de I (*fig.* 2). Une extrapolation à la valeur de I nulle donne T_1. On trouve que T_1 est le même quel que soit l'état initial correspondant à $\langle S_1 \rangle$ et pour toutes les valeurs de H_0 comprises entre 0,6 et 70 gauss.

Les transitoires de radiofréquence dans un champ H_0 très faible (découplage IJ négligeable) sont donnés par la figure 3 *a* : sinusoïde de fréquence γH_1, exponentiellement amortie avec une constante de temps Θ. $1/\Theta$ est une fonction linéaire de l'intensité I. On peut ainsi déterminer la valeur de T_2. Les résultats précédents sont en tous points comparables à ceux obtenus par Cagnac ([2]) dans le cas d'un spin 1/2.

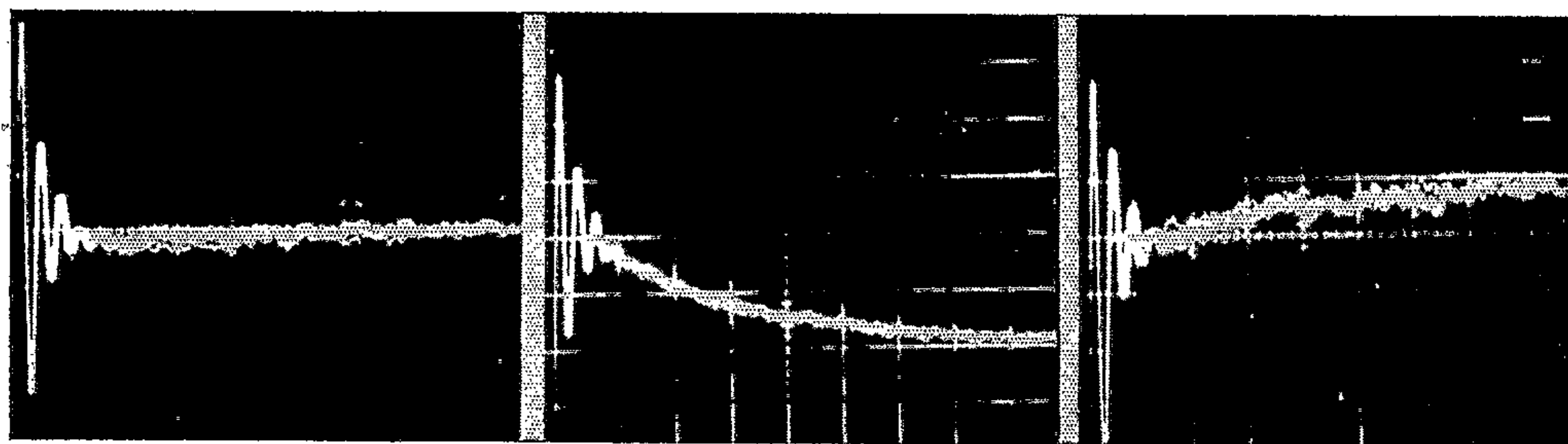


Fig. 3*a*. Fig. 3*b*. Fig. 3*c*.

Lorsque l'observation ne porte pas sur $\langle S_z \rangle$ (si l'excitation n'est pas « broad line » dans le volume de la cellule) les transitoires n'ont pas les formes précédentes : les transitoires de pompage ne sont pas des exponentielles. La figure 3 *b* est un transitoire de radiofréquence lorsque la composante hyperfine issue du niveau $I + 1/2$ de l'état fondamental est la plus intense et la figure 3 *c*, lorsqu'elle est la moins intense.

L'interprétation de l'ensemble des faits précédents sera fournie ultérieurement.

(*) Séance du 14 mai 1962.

([1]) W. Franzen, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 850.
([2]) B. Cagnac et J. Brossel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 253.
([3]) W. Bell et A. Bloom, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 219.
([4]) J.-P. Barrat et C. Cohen-Tannoudji, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 329 et 443.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris*, 5e.)

THÉORIE DES SOLIDES. — *Théorie de la diffusion directe des phonons par des spins électroniques dans un cristal paramagnétique.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Des expériences récentes [(1), (2)] ont révélé des anomalies de résistivité thermique à basse température dans des cristaux paramagnétiques isolants. Ces anomalies ont été attribuées à une diffusion des phonons par les spins électroniques. Les résultats expérimentaux diffèrent considérablement selon qu'il s'agit d'une diffusion *directe* (2) ou d'une diffusion *Raman* (1). Dans cette Note, nous développons la théorie du processus direct et la comparons aux résultats expérimentaux (3).

2. L'équation de la diffusion des phonons est

$$(1) \qquad u_k \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T = \left.\frac{\partial f_k}{\partial t}\right|_{\text{collision}}, \qquad f_k^0 = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{kT}} - 1},$$

f_k, nombre de phonons $\vec{k}$; f_k^0, leur nombre à l'équilibre thermique; u_k, leur vitesse de propagation. Pour simplifier, on suppose qu'il existe seulement deux niveaux paramagnétiques électroniques $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ dont la différence d'énergie est $\hbar\omega_e$ et dont les probabilités d'occupation à l'équilibre thermique sont α^0 et β^0. Pour les collisions des phonons avec les spins électroniques, on aura

$$(2) \qquad \left.\frac{\partial f_k}{\partial t}\right|_{\text{collision}} = -[f_k\alpha^0 - (f_k+1)\beta^0]A_k = -(f_k - f_k^0)(\alpha^0 - \beta^0)A_k,$$

A_k, probabilité intrinsèque d'absorption (ou d'émission) d'un phonon k. Dans (2), on a supposé les spins électroniques en équilibre à la température T, ce qui est sensiblement réalisé pourvu que le gradient ∇T soit suffisamment petit. On peut donc définir un temps de relaxation τ_{ek} et un libre parcours moyen Λ_{ek} pour les phonons k, donnés par

$$(3) \qquad \Lambda_{ek} = \tau_{ek}\, u_k = \frac{u_k}{(\alpha^0 - \beta^0)A_k} = \coth\left(\frac{\hbar\omega_e}{2kT}\right)\frac{u_k}{A_k}.$$

3. La relaxation des spins électroniques par processus direct est régie, *à l'équilibre thermique*, par les équations

$$(4) \qquad \frac{d\alpha}{dt} = -[f_k^0\alpha^0 - (f_k^0+1)\beta^0]B, \qquad \beta = 1 - \alpha.$$

Si le couplage entre un spin électronique et les phonons est de la forme $\mathcal{H} = \hbar\sum_p F^{(p)} S^{(p)}$, $S^{(p)}$ étant des opérateurs de spin et $F^{(p)}$ des opéra-

teurs de phonon (dépendant uniquement des rayons vecteurs entre le spin considéré et ses plus proches voisins), on aura

$$(5)\qquad B(\omega_e) \simeq 36\,\pi p \frac{\hbar \mathrm{FS}}{m u^2}\left(\frac{\omega_e}{\Omega}\right)^3 \mathrm{FS},$$

p, nombre de termes distincts dans $\mathcal{H}$ donnant lieu à un processus direct; u, vitesse du son, m, masse d'un ion; S, élément de matrice de $S^{(p)}$. (4) donne un temps de relaxation T_1 des spins électroniques égal à $1/(2f^0+1)B$, mais dans une expérience de résonance électronique à très basse température ($T < 2^\circ K$), les phonons souvent ne sont pas en équilibre thermique entre eux et le temps de relaxation déterminé expérimentalement est alors plus long que $1/(2f^0+1)B$ lorsque l'effet Raman est négligeable.

On a $A_k = A(\omega) = [B(\omega)\, ng(\omega;\, \omega_e)]/C(\omega)$ d'où, d'après (3)

$$(6)\qquad \Lambda_{ek} = \Lambda_e(\omega;\, \omega_e) = \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\frac{u\,C(\omega)}{B(\omega)\, ng(\omega;\, \omega_e)},$$

où $ng(\omega;\, \omega_e)\, d\omega$ est le nombre de spins par centimètre cube dont la fréquence de résonance est entre ω et $\omega + d\omega$, ω_e étant la fréquence « centrale » de résonance; n, nombre de spins par centimètre cube; $C(\omega)$, densité des modes normaux (phonons). $\Lambda_e(\omega;\, \omega_e)$ est le libre parcours moyen d'un phonon de fréquence ω dû au processus direct spin-phonons. Pratiquement, Λ_e n'est fini que dans un intervalle $\delta\omega_e$ autour de ω_e, où $d\omega_e$ est de l'ordre de la largeur de la raie de résonance électronique. Aux très basses fréquences, $C(\omega) \sim \omega^2$. Pour évaluer Λ_e, adoptons le modèle de Debye isotrope : $C(\omega) = 3\,\omega^2/2\,\pi^2 u^3$; Ω dans (5) est la fréquence de Debye. Avec $\omega_e = 5.10^{11}\ \mathrm{s}^{-1}$, $\delta\omega_e = \omega_e/10$, $B = 5.10^2\ \mathrm{s}^{-1}$, $\hbar\omega/2kT \simeq 1$, on trouve $\Lambda_e(\omega_e;\, \omega_e) \simeq 10^{-3}$ cm.

4. La conductivité thermique $\varkappa$ est, à basse température

$$\varkappa = \frac{1}{3}u\int_0^\infty d\omega \Lambda(\omega;\, \omega_e)\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\hbar\omega C(\omega)}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}\right], \qquad \frac{1}{\Lambda(\omega;\, \omega_e)} = \frac{1}{\Lambda_0(\omega)} + \frac{1}{\Lambda_e(\omega;\, \omega_e)},$$

$\Lambda_0(\omega)$ est le libre parcours moyen qu'aurait un phonon ω en l'absence de couplage spin-phonons ($B = 0$). Aux très basses fréquences, $\Lambda_0(\omega) \simeq \lambda_0$. Soit $\varkappa_0$ la conductivité qui correspondrait à Λ_0 seul ($B = 0$). $\delta\varkappa \equiv \varkappa - \varkappa_0$ représente donc la contribution du couplage spin-phonons à $\varkappa$. *A très basse température* ($T \ll T_{\max}$, où $T_{\max}$ est la température à laquelle $\varkappa_0$ passe par un maximum; pratiquement $T < 2^\circ K$), on a $\varkappa_0 \simeq u\lambda_0\Gamma/3$ où Γ est la chaleur spécifique des phonons, et

$$(7)\qquad \delta\varkappa = -\frac{1}{3}u\lambda_0^2\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\hbar\omega C(\omega)}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}\right]_{\omega_e}\int_0^\infty \frac{d\omega}{\lambda_0 + \Lambda_e(\omega;\, \omega_e)},$$

$$(8)\qquad \left|\frac{\delta\varkappa}{\varkappa_0}\right| \simeq \frac{x_e^4\, e^{x_e}(e^{x_e}-1)^{-2}\,\delta x_e}{\int_0^\infty x^4\, e^x(e^x-1)^{-2}dx}\,\frac{\lambda_0}{\lambda_0 + \Lambda_e(\omega_e;\, \omega_e)},$$

avec $x_e = \hbar\omega_e/kT$ et $\delta x_e = \hbar\delta\omega_e/kT$ [3].

5. Faisons varier ω_e (en faisant varier le champ magnétique appliqué) en gardant T constant. Lorsque $\omega_e \to 0$, on voit sur (8), (6) et (5) que $\delta\varkappa \to 0$. Ainsi, si ω_e est proportionnel au champ appliqué, $\varkappa_0$ représente la conductivité dans un champ nul et $\delta\varkappa$ la variation obtenue en appliquant le champ. (8) montre que si $\Lambda_e(\omega_e;\ \omega_e) \gg \lambda_0$, $\delta\varkappa/\varkappa_0$ est négligeable. On supposera donc dans ce qui suit que $\Lambda_e(\omega_e;\ \omega_e)$ est de l'ordre de λ_0 ou d'un ordre inférieur. Dans ces conditions, la fonction $\lambda_0 + \Lambda_e(\omega_e;\ \omega_e)$ varie lentement avec ω_e. Si l'on admet que $\delta\omega_e$ varie peu avec ω_e, la courbe théorique (8) représentant $|\delta\varkappa/\varkappa_0|$ en fonction de ω_e à T constant concorde approximativement avec les courbes expérimentales ([2]). En particulier, pour $x_e \simeq 4$, $|\delta\varkappa/\varkappa_0|$ passe par un maximum donné par

$$(9) \qquad \left|\frac{\delta\varkappa}{\varkappa_0}\right|_{\max} \simeq 0,2\,\frac{\lambda_0}{\lambda_0 + \Lambda_e(\omega_e;\ \omega_e)}\,\frac{\hbar\,\delta\omega_e}{k\mathrm{T}}, \qquad \omega_e \simeq \frac{4k\mathrm{T}}{\hbar}.$$

Pour $\mathrm{T} = 2^{\circ}\mathrm{K}$, $\delta\omega_e \simeq k/\hbar$ et $\Lambda_e \ll \lambda_0$, on a $|\delta\varkappa/\varkappa_0|_{\max} \simeq 0,1$ qui est de l'ordre de grandeur du maximum expérimental. On voit sur (9) que $|\delta\varkappa/\varkappa_0|_{\max}$ est inversement proportionnel à T en accord approximatif avec l'expérience.

En résumé, pour pouvoir observer la contribution de la diffusion directe des phonons par les spins à la résistivité thermique, il faut :

a. que la raie de résonance électronique soit très large;

b. que $\hbar\omega_e$ soit de l'ordre de kT : très basses températures;

c. qu'on n'ait pas $\Lambda_e \gg \lambda_0$: couplage spin-phonons intense et monocristal de dimension suffisante.

(1) H. M. ROSENBERG et B. SUJAK, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 1299.
(2) I. P. MORTON et H. M. ROSENBERG, *Phys. Rev. Lett.*, 8, 1962, p. 200.
(3) L'intégrale au dénominateur dans (8) est égale à 25.

(Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Résultats pratiques de l'étude théorique du bruit dans les jonctions p-n fonctionnant à courant de génération dans le cas de l'approximation linéaire des bandes.* Note (*) de MM. **Michel Savelli** et **Maurice Teboul**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs donnent, dans le cas de l'approximation linéaire des bandes, les résultats de l'étude du bruit de fond dû au processus de génération-recombinaison à l'intérieur de la zone de transition des diodes semi-conductrices. Ils en déduisent des lois théoriques de variation de la densité spectrale en fonction de la fréquence et de la tension de polarisation.

1. Introduction. — Dans une Note précédente ([1]), à laquelle nous nous référons pour les notations, nous avons donné les expressions des densités spectrales des fluctuations du nombre des porteurs $S_{\mathfrak{N}}(\nu)$ et $S_{\mathfrak{P}}(\nu)$, dues au processus de génération-recombinaison à l'intérieur de la jonction. Nous allons, ici, dans le cas de l'approximation linéaire des bandes, développer le calcul à partir de ces expressions (*figure*).

Soient N_0 et P_0 les densités des porteurs majoritaires de part et d'autre de la zone chargée, V le potentiel appliqué, qV_0 la hauteur de la barrière à l'équilibre, α la pente des bandes linéaires, telle que $\alpha W = q(V_0 - V)$. Les densités $n(x)$ et $p(x)$ s'écrivent ([2]) :

$$(1) \qquad n(x) = N_0\, e^{\frac{\alpha\left(x-\frac{W}{2}\right)}{kT}}; \qquad p(x) = P_0\, e^{-\frac{\alpha\left(x+\frac{W}{2}\right)}{kT}}.$$

Dans le cas de la polarisation directe de la diode, on peut négliger les densités $n_0(x)$ et $p_0(x)$ des porteurs pour $V = 0$ respectivement devant $n(x)$ et $p(x)$. Cette supposition n'est pas correcte quelles que soient les valeurs de α. On peut montrer qu'elle n'est pas valable pour les porteurs minoritaires, justement dans les régions de la zone chargée où leur densité est la plus faible, et par conséquent, cette non validité n'entraînera pas d'erreur appréciable. Nous traitons donc ici le cas de la polarisation directe.

2. Développement du calcul. — Posons, comme le fait M. Bernard ([2])

$$(2) \qquad R = \tau_{n_0} n_1 + \tau_{p_0} p_1; \qquad N = \tau_{n_0} N_0; \qquad P = \tau_{p_0} P_0; \qquad U = e^{\frac{\alpha W}{kT}}$$

et effectuons le changement de variables $t = e^{\alpha(W/2-x)/kT}$. Par suite, on aura

$$(3) \qquad S_{\mathfrak{N}}(\nu) = \frac{S}{\pi^2\nu^2}\,\frac{kT}{\alpha}\,\frac{U}{P}\,n_i^2\left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1\right)\int_1^U \frac{\left(t^2 + \frac{UR}{P}t + \frac{UN}{P}\right)dt}{\frac{U^2}{P^2}Q_n^2 t^4 + \left(t^2 + \frac{UR}{P}t + \frac{UN}{P}\right)^2},$$

avec

$$Q_n = \frac{n_i^2}{N_0}\,\frac{e^{\frac{qV}{kT}}-1}{2\pi\nu} = \frac{P}{U}\,\frac{1-e^{-\frac{qV}{kT}}}{2\pi\nu\tau_{p_0}}.$$

Donnons les résultats de l'intégration de la relation (3), dans différents domaines d'approximation.

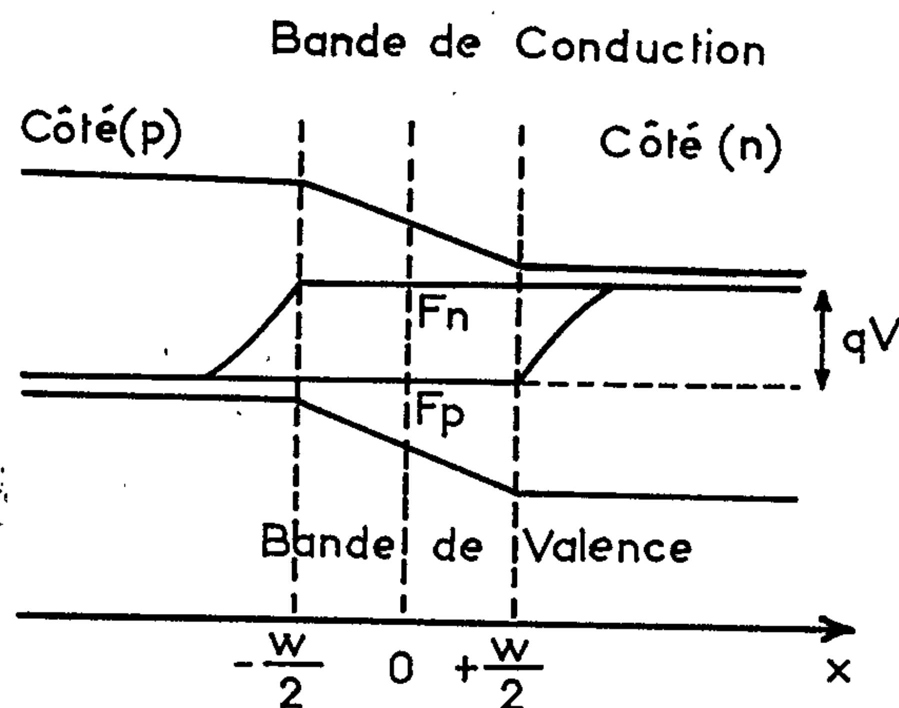
a. Domaine des fréquences telles que $2\pi\nu\tau_{p_0} \gg 1$. — *Premier cas :* $V \ll \varphi_1$:

(4) $$S_{\mathfrak{N}}(\nu) = \frac{n_i^2 S w}{\pi^2\nu^2}\,\frac{\varphi_1 - V}{V_0 - V}\,\frac{e^{\frac{qV}{kT}}-1}{n_1\tau_{n_0}+p_1\tau_{p_0}},$$

avec

$$\varphi_1 = \frac{2kT}{q}\log\frac{n_1\tau_{n_0}+p_1\tau_{p_0}}{n_i\sqrt{\tau_{n_0}\tau_{p_0}}},$$

n_i étant la densité des électrons dans un cristal intrinsèque.



Deuxième cas : $V \gg \varphi_1$:

(5) $$S_{\mathfrak{N}}(\nu) = \frac{n_i S w}{2\pi\nu^2}\,\frac{e^{-\frac{qV}{2kT}}}{\frac{q(V_0-V)}{kT}}\,\frac{e^{\frac{qV}{kT}}-1}{\sqrt{\tau_{n_0}\tau_{p_0}}}.$$

b. Domaine des fréquences telles que $2\pi\nu\tau_{p_0} \ll 1$. — *Premier cas :* $2\pi\nu\tau_{p_0} \gg 4\,e^{q(V-\varphi_1)/kT}$, donc $V \ll \varphi_1$:

(6) $$S_{\mathfrak{N}}(\nu) = \frac{n_i^2 S w}{\pi^2\nu^2}\,\frac{e^{\frac{qV}{kT}}-1}{n_1\tau_{n_0}+p_1\tau_{p_0}}\,\frac{\varphi_1 + \frac{kT}{q}\log\frac{2\pi\nu\tau_{p_0}}{e^{\frac{qV}{kT}}-1}}{V_0 - V}.$$

On peut montrer que pour $\varphi_1 \simeq 0{,}25$ V, et $\tau_{p_0} \simeq 10^{-6}$ s, le maximum de $S_{\mathfrak{N}}(\nu)$ se situe entre 0 et 10 Hz et que pour $\nu > 100$ Hz la décroissance de $S_{\mathfrak{N}}(\nu)$ est approximativement en ν^{-2}, pour des températures de 100 à 300° K.

Deuxième cas : $2\,\pi\nu\tau_{p_0} \ll 4\, e^{q(V-\varphi_1)/kT}$:

(7) $$S_{\mathfrak{N}}(\nu) = \frac{n_i S\, \mathcal{W}}{2\,\pi^{\frac{2}{1}}\,\nu^{\frac{3}{2}}\,\tau_{n_0}^{\frac{1}{2}}}\,\frac{\sqrt{e^{\frac{qV}{kT}} - 1}}{\dfrac{q(V_0 - V)}{kT}}.$$

En remplaçant $\nu\tau_{p_0}$ par $\nu\tau_{n_0}$ et réciproquement, on déduit $S_{\mathfrak{P}}(\nu)$ à partir de $S_{\mathfrak{N}}(\nu)$.

3. Conclusion de cette étude. — Les densités spectrales $S_{\mathfrak{N}}(\nu)$ et $S_{\mathfrak{P}}(\nu)$ étant proportionnelles à $S_{i_n}(\nu)$ et $S_{i_p}(\nu)$ densités spectrales des fluctuations de courants, on peut tirer les remarques suivantes concernant la variation du bruit dû au processus de génération-recombinaison dans la zone de transition. Désignons par τ l'une ou l'autre des quantités τ_{n_0} et τ_{p_0} et $S_i(\nu)$ la densité spectrale correspondante.

a. Variation en fonction de la fréquence. — Domaine des basses fréquences telles que $2\pi\nu\tau \ll 1$:

Si $2\pi\nu\tau \ll 4\, e^{q(V-\varphi_1)/kT}$, $S_i(\nu)$ est proportionnel à $\nu^{-3/2}$.

Si $2\pi\nu\tau \gg 4\, e^{q(V-\varphi_1)/kT}$, $S_i(\nu)$ est proportionnel à ν^{-2}.

au-dessus de 100 Hz.

Domaine des hautes fréquences telles que $2\pi\nu\tau \gg 1$: $S_i(\nu)$ est proportionnel à ν^{-2}.

b. Variation en fonction de la tension de polarisation. — Domaine $V \ll \varphi_1$:

Si $2\pi\nu\tau \gg 4\, e^{q(V-\varphi_1)/kT}$, $S_i(\nu)$ est proportionnel à $e^{qV/kT}$.

Si $2\pi\nu\tau \ll 4\, e^{q(V-\varphi_1)/kT}$, $S_i(\nu)$ est proportionnel à $e^{qV/2kT}$.

Domaine $V \gg \varphi_1$: $S_i(\nu)$ est proportionnel à $e^{qV/2kT}$.

Dans une prochaine publication, nous comparerons cette théorie avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) M. Savelli et M. Teboul, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3517.

(2) M. Bernard, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1958.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'échange du sodium de constitution du bleu d'outremer avec l'ion argent en solution alcoolique ou acétonique.* Note (*) de M. **Hervé Goenvec**, présentée par M. Francis Perrin.

Les solutions de nitrate d'argent sont sensibles à la chaleur et des réactions de décomposition perturbent la mesure de l'échange à des températures voisines de 105°C; à plus basse température (85°C maximum), les différences d'énergie d'activation entre l'échange en solution aqueuse et l'échange en solution alcoolique disparaissent; par contre, elles persistent entre l'échange en solution aqueuse et l'échange en solution acétonique.

Introduction. — Nous avons poursuivi l'étude de l'échange entre le sodium de constitution du bleu d'outremer (silicoaluminate qui se présente sous la forme d'une poudre insoluble) et l'ion Ag^+ sous forme de nitrate d'argent en solution dans des solvants organiques [1]. Sous l'action de la chaleur et de la lumière, l'argent des solutions est réduit à l'état métallique, et forme une suspension colloïdale; quand le solvant est l'éthanol, il est oxydé en éthanal et acide acétique.

Cette décomposition conduit à des résultats d'échange erronés, et nous avons été amenés à reprendre la mesure de l'échange en présence d'éthanol à plus basse température pendant des temps plus courts. L'échange en solution acétonique a été effectué aux mêmes températures et pendant les mêmes temps que l'échange en solution alcoolique.

Méthodes et techniques. — La méthode de mesure de l'échange est analogue à celle que nous avons décrite précédemment [1]. La technique a été améliorée afin d'augmenter la précision des mesures. Les solvants destinés à la fabrication des solutions ont été traités soit par la méthode de Lund et Bjerrum, décrite par Vogel [2] pour l'éthanol, soit par des « tamis moléculaires » [3] (silico-aluminates ayant des propriétés d'absorption sélectives) pour l'acétone, afin de diminuer leur teneur en eau. Celle-ci a été mesurée par la méthode volumétrique de Karl Fischer décrite par Brissaud [4]. Une première série d'essais a été effectuée avec un éthanol contenant $4\,000.10^{-6}$ d'eau, une seconde avec un éthanol à 105.10^{-6} d'eau; enfin, l'acétone contenait moins de 30.10^{-6} d'eau.

Cinétique. — La réaction d'échange a été étudiée à quatre températures différentes : 40, 55, 70 et 85°C pour les trois séries d'essais. Il semble que la vitesse de réaction dépende d'un processus de diffusion dans les cristaux comme pour la réaction en solution aqueuse, la variation du pourcentage échangé en fonction de la racine carrée du temps d'échange étant linéaire.

Nous avons calculé le coefficient de diffusion dans le solide poreux par la formule

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{2A}{V}\sqrt{\frac{D_t}{\pi}},$$

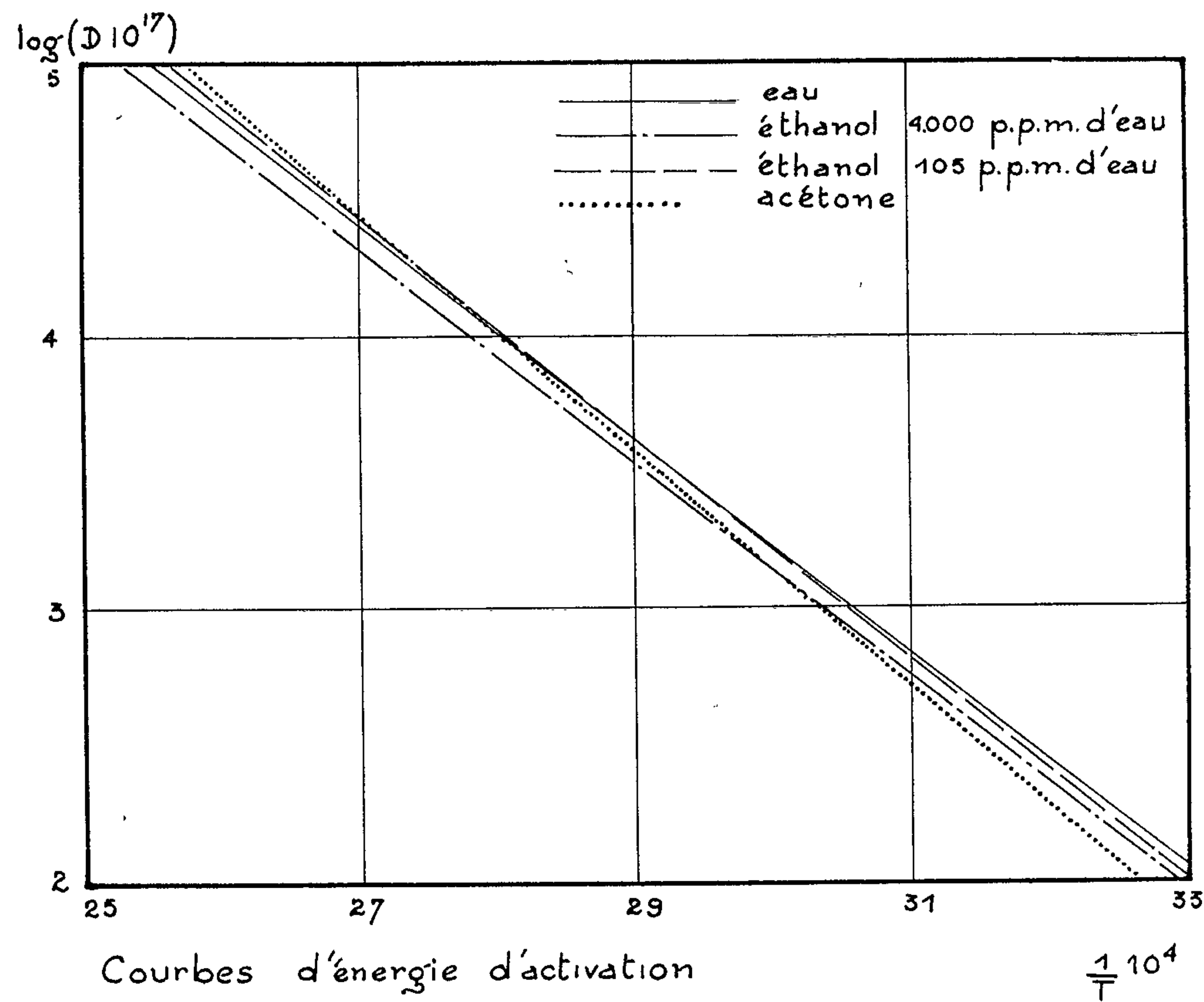
où

Q_t est le pourcentage échangé au temps t;
Q_∞, le pourcentage échangé au temps infini;
A, la surface des cristaux d'outremer;
V, le volume des cristaux d'outremer;
D, le coefficient de diffusion

et l'énergie d'activation peut se calculer en utilisant la relation d'Arrhénius :

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

E, énergie d'activation;
R, constante des gaz;
T, température absolue.



Courbes d'énergie d'activation

Les valeurs obtenues pour D sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	D.10^15.			
	40° C.	55° C.	70° C.	85° C.
Éthanol à 4 000.10^-6 d'eau	2,3	9,4	31,7	86,5
Éthanol à 105.10^-6 d'eau	2,6	11,0	36,4	119,5
Acétone	1,8	9,2	37,1	105,0

La relation d'Arrhénius peut s'écrire :

Éthanol à 4 000.10^{-6} d'eau : $D = 0,006\, e^{-\frac{17700}{RT}}$,

Éthanol à 105.10^{-6} d'eau : $D = 0,02\, e^{-\frac{18500}{RT}}$,

Acétone : $D = 0,1\, e^{-\frac{19700}{RT}}$.

Les valeurs de l'énergie d'activation correspondant à l'eau (17 700 cal) et celles correspondant à l'éthanol peuvent être considérées comme semblables aux erreurs expérimentales près, par contre la valeur de l'énergie d'activation correspondant à la solution acétonique est différente (*fig.*).

Conclusion. — En limitant l'étude à un domaine de température où la décomposition des solutions est faible, la réaction d'échange se produit à la même vitesse dans l'eau et l'éthanol (quelle que soit la teneur en eau de cet éthanol). Mais dans l'acétone la réaction d'abord plus lente jusqu'à environ 70°C devient ensuite plus rapide.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1502.
(2) VOGEL, *Pratical Organic Chemistry*, Longmans Green, London, p. 167.
(3) BRECK, EVERSOLE, MILTON, REED et THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5963.
(4) REED et BRECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5972.
(5) L. BRISSAUD, *Chim. Anal.*, 33, 1951, p. 159.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments électriques de la α-bromoacétophénone et de la chloro-2-cyclohexanone. Étude de l'effet de température et de solvant.* Note (*) de MM. **Pierre Mauret** et **Jean Petrissans**, présentée par M. Paul Pascal.

Le moment électrique de la chloro-2-cyclohexanone et de l'α-bromoacétophénone a été mesuré dans divers solvants, cyclohexane, tétrachlorure de carbone, benzène, et à différentes températures comprises entre + 10 et + 50°C. La polarité de ces deux composés varie avec le solvant utilisé mais paraît constante dans l'intervalle de température étudié.

On admet généralement qu'en solution dans les solvants non polaires et au voisinage de la température ordinaire, la plupart des α-halogéno-cétones existent sous différentes formes en équilibre (isomères de rotation).

W. D. Kumler A. C. Huitric ([1]), mesurant le moment électrique de la chloro-2-cyclohexanone, observent un accroissement de la forme la plus polaire (forme équatoriale) avec la constante diélectrique du solvant utilisé. S. Yarolavsky et E. D. Bergmann ([2]) pensent qu'une élévation de température provoque une augmentation de la forme la moins polaire (forme axiale), à la suite de leurs mesures de moment électrique dans le benzène à différentes températures. Cependant, les déterminations effectuées par ces auteurs sont assez peu concordantes.

Dans le cadre d'une étude systématique de l'effet de solvant et de température sur les moments électriques des α-halogénocétones, il nous a paru utile de reprendre, au départ, l'étude de la chloro-2-cyclohexanone; nous avons également examiné, dans les mêmes conditions, le comportement de la α-bromoacétophénone.

Les moments électriques ont été calculés par la formule de Debye, les polarisations moléculaires étant évaluées par la méthode d'Halverstadt et Kumler. Les valeurs adoptées pour les constantes diélectriques des solvants proviennent des déterminations effectuées par R. Mecke et K. Rosswog ([3]). La réfraction moléculaire (RM_D) de la chloro-2-cyclohexanone a été calculée à partir des mesures d'indice et de densité effectuées sur le liquide pur. La réfraction moléculaire de la α-bromoacétophénone a été calculée par additivité à partir de la réfraction moléculaire expérimentale de l'acétophénone.

Après deux distillations sous vide, la chloro-2-cyclohexanone ayant séjourné 8 jours sur sulfate de sodium anhydre avait les constantes suivantes : $É_{14}$ 89°; n_D^{25} 1,4817; d_4^{25} 1,1544.

On a purifié la α-bromoacétophénone par cristallisations répétées dans l'alcool absolu, suivies d'un séjour prolongé dans un dessiccateur à vide : F 48,5°C.

CHLORO-2-CYCLOHEXANONE.

Solutions dans le tétrachlorure de carbone.

T = 25°C ± 0,01.			T = 50°C ± 0,03.		
w_2.	ε_{12}.	v_{12}.	w_2.	ε_{12}.	v_{12}.
0	(2,226 3)	0,630 9	0	(2,176 3)	0,651 2
0,002 09	2,263 1	0,631 5	0,002 06	2,208 6	0,651 8
0,003 79	2,293 2	0,631 8,5	0,004 01	2,239 4	0,652 2
0,006 00	2,331 5	0,632 3	0,006 10	2,272 0	0,652 7
0,007 61	2,360 2	0,632 7	0,007 84	2,299 3	0,653 0

T = 25°C : $\alpha = 17,58$; $\beta = 0,22$; $P_{2\infty} = 279,7\ cm^3$; $RM_D = 32,7\ cm^3$; $\mu = 3,48\,D \pm 0,02$

T = 50°C : $\alpha = 15,70$; $\beta = 0,22$; $P_{2\infty} = 265,7\ cm^3$; $RM_D = 32,7\ cm^3$; $\mu = 3,51\,D \pm 0,03$

Lit. : ([3]) $\mu = 3,46$, à 27°C en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Solutions dans le benzène.

T = 25°C ± 0,01.			T = 50°C ± 0,03.		
w_2.	ε_{12}.	v_{12}.	w_2.	ε_{12}.	v_{12}.
0	(2,272 7)	1,145 3	0	(2,223 7)	1,182 0
0,002 97	2,307 0	1,144 5	0,003 24	2,256 0	1,180 9
0,004 97	2,329 9	1,143 9	0,005 56	2,279 2	1,179 8
0,006 91	2,351 7	1,143 3	0,007 06	2,294 2	1,179 4
0,008 68	2,372 1	1,142 8	0,010 01	2,323 4	–
			0,010 94	–	1,178 2

T = 25°C : $\alpha = 11,37$; $-\beta = 0,29$; $P_{2\infty} = 317,5\ cm^3$; $RM_D = 32,7\ cm^3$; $\mu = 3,73\,D \pm 0,02$

T = 50°C : $\alpha = 9,99$; $-\beta = 0,33$; $P_{2\infty} = 296\ cm^3$; $RM_D = 32,7\ cm^3$; $\mu = 3,74\,D \pm 0,03$

Lit. : ([1]) en solution benzénique $\mu = 3,71$ à 25°C; ([2]) $\mu = 3,96$ à 27°C, ([1]) $\mu = 3,78$ à 30°C; ([2]) $\mu = 3,66$ à 52°C.

α-BROMOACÉTOPHÉNONE.

Solutions dans le cyclohexane.

T = 10°C ± 0,03.			T = 25°C ± 0,01.			T = 50°C ± 0,03.		
w_2.	ε_{12}.	v_{12}.	w_2.	ε_{12}.	v_{12}.	w_2.	ε_{12}.	v_{12}.
0	(2,038 8)	1,269 8	0	(2,014 8)	1,292 8	0	(1,974 8)	1,334 5
0,001 80	2,047 1	1,268 8	0,002 02	2,023 9	1,291 5	0,003 92	1,990 85	1,331 8
0,004 20	2,058 6	1,267 4	0,004 23	2,033 7	–	0,005 76	1,998 2	–
0,006 11	2,067 6	–	0,006 36	2,043 2	1,288 9	0,005 98	1,999 1	1,330 5
0,008 50	2,079 2	1,264 8	0,007 92	2,050 2	1,288 0	0,008 01	2,007 3	
0,010 00	2,086 3	1,264 0	0,009 94	2,059 2	1,286 7	0,008 04	–	1,329 25
						0,009 69	2,014 1	1,328 1

T = 10°C : $\alpha = 4,78$; $-\beta = 0,59$; $P_{2\infty} = 256,0\ cm^3$; $RM_D = 44\ cm^3$; $\mu = 3,14\,D \pm 0,02$

T = 25°C : $\alpha = 4,46$; $\beta = 0,61$; $P_{2\infty} = 247,9\ cm^3$; $RM_D = 44\ cm^3$; $\mu = 3,16\,D \pm 0,02$

T = 50°C : $\alpha = 4,03$; $-\beta = 0,65$; $P_{2\infty} = 236,7\ cm^3$; $RM_D = 44\ cm^3$; $\mu = 3,19\,D \pm 0,03$

Solutions dans le benzène.

T = 10°C ± 0,03.			T = 25°C ± 0,01.			T = 50°C ± 0,03.		
w_2.	ε_{12}.	ρ_{12}.	w_2.	ε_{12}.	ρ_{12}.	w_2.	ε_{12}.	ρ_{12}.
0	(2,302 1)	1,124 8	0	(2,272 7)	1,145 1	0	(2,223 7)	1,182 1
0,001 91	2,315 3	1,123 8	0,002 00	–	1,144 2	0,003 86	–	1,180 0
0,004 04	2,330 0	1,122 7	0,004 86	2,303 6	1,142 8	0,003 96	2,246 0	–
0,005 78	2,342 0	–	0,007 19	2,318 3	1,141 5	0,006 22	2,258 5	1,178 75
0,006 20	–	1,121 6	0,010 35	2,338 6	1,140 0	0,007 85	2,267 6	–
0,007 99	2,357 1	1,120 7	0,019 13	2,394 6	–	0,009 74	2,278 0	1,176 9
0,009 68	2,368 6	1,120 1				0,011 93	2,290 5	1,175 7
$\alpha = 6,90$; $-\beta = 0,51$			$\alpha = 6,35$; $-\beta = 0,50$			$\alpha = 5,56$; $-\beta = 0,53$		
$P_{2\infty} = 287,4$ cm³;			$P_{2\infty} = 276,1$ cm³;			$P_{2\infty} = 257,6$ cm³;		
$RM_D = 44$ cm³			$RM_D = 44$ cm³			$RM_D = 44$ cm³		
$\mu = 3,36$ D ± 0,02			$\mu = 3,36$ D ± 0,02			$\mu = 3,36$ D ± 0,03		

Le moment électrique de la chloro-2-cyclohexanone que nous avons mesuré dans le benzène à 25°C ($\mu = 3,73$) est en bon accord avec les déterminations de N. L. Allinger [4] ($\mu = 3,71$) et de W. D. Kumler et A. C. Huitric [1] ($\mu = 3,78$ à 30°C); par contre, il s'écarte beaucoup de la valeur obtenue par S. Yaroslavsky et E. D. Bergmann [2] ($\mu = 3,96$ à 27°C); notre mesure dans le tétrachlorure de carbone à 25°C ($\mu = 3,48$) concorde parfaitement avec celle de K. Kosima et Y. Yamanouchi [5] ($\mu = 3,46$ à 27°C).

L'accroissement du moment électrique des deux cétones halogénées avec la constante diélectrique du solvant utilisé confirme les résultats déjà obtenus par W. D. Kumler et A. C. Huitric [1] pour la chloro-2-cyclohexanone; on l'attribue à une augmentation du pourcentage de la forme la plus polaire, comme dans le cas de la chloracétone [6].

Nos déterminations sur la α-bromoacétophénone montrent que le moment électrique de ce composé ne présente pas de variation bien significative dans l'intervalle de température étudié; les résultats semblables que nous avons obtenus pour la chloro-2-cyclohexanone vont à l'encontre des conclusions de S. Yaroslavsky et E. D. Bergmann [2].

Une étude dans un domaine thermique plus étendu est actuellement en cours.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) W. D. KUMLER et A. C. HUITRIC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3369.

(2) S. YAROSLAVSKY et E. D. BERGMANN, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 635.

(3) R. MECKE et K. ROSSWOG, *Z. Elektrochem.*, 60, 1956, p. 47.

(4) N. L. ALLINGER, J. ALLINGER, L. A. FREIBERT, R. F. CZAJA et N. A. LEBEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5876.

(5) K. KOZIMA et Y. YAMANOUCHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4159.

(6) S. MIZUSHIMA et coll., *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 815.

(Laboratoire de Chimie du Collège Scientifique Universitaire de Paris.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Application de la chromatographie gazeuse à l'étude cinétique de réactions chimiques rapides : polymérisation stéréospécifique du butadiène.* Note (*) de MM. **Alain Guyot** et **Jean Guillot**, transmise par M. Marcel Prettre.

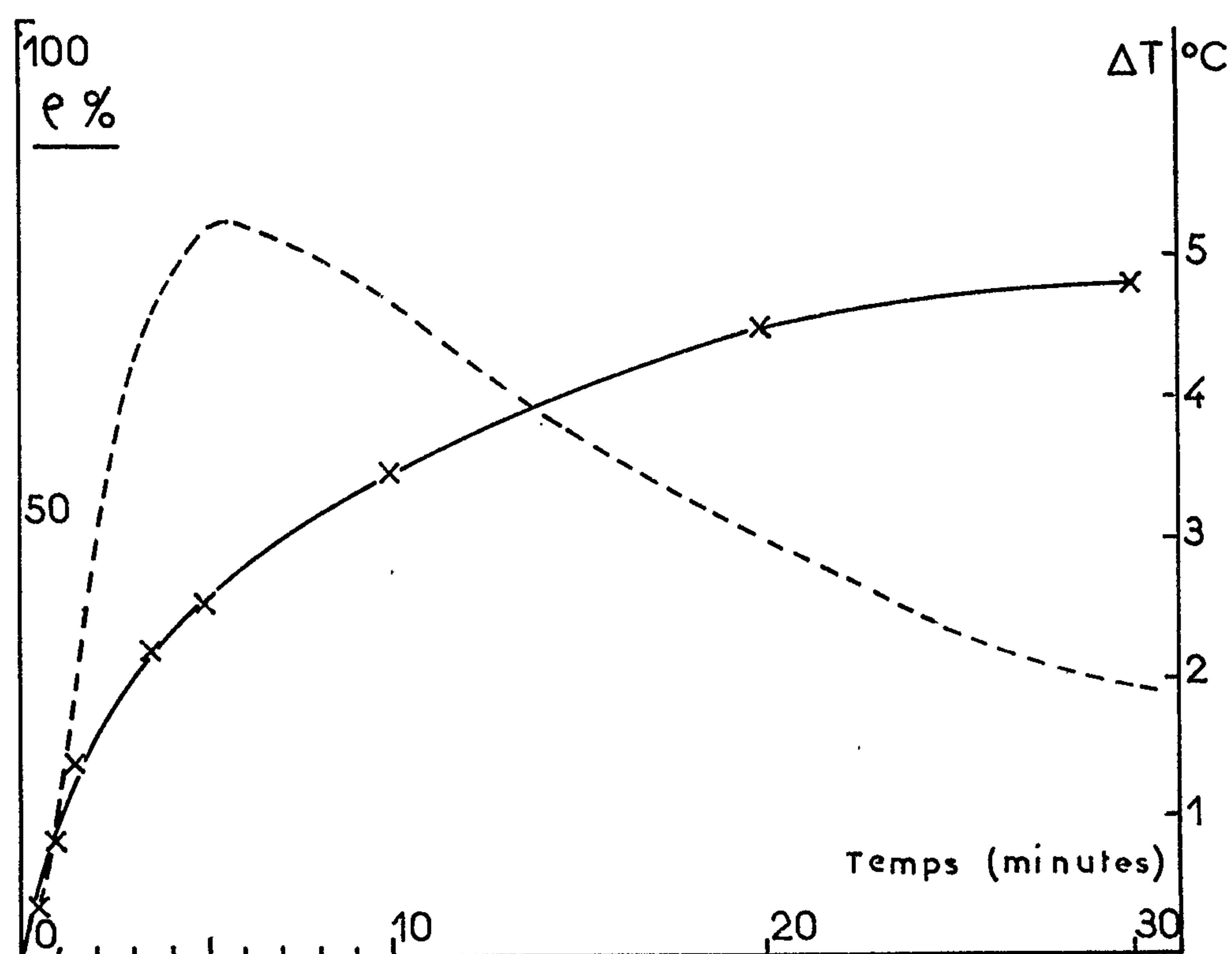
Un milieu réactionnel contient, outre sa charge normale, un composé inerte vis-à-vis de la réaction et possédant une tension de vapeur voisine de celle du réactif dont on veut suivre la consommation. A intervalles de temps convenables, des prélèvements sont effectués dans le milieu réactionnel; le mélange prélevé est totalement vaporisé par détente dans une enceinte préalablement mise sous vide, et une portion aliquote est analysée par chromatographie gazeuse. Un exemple est donné à propos de la polymérisation stéréospécifique du butadiène.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons exposé le principe d'une nouvelle méthode d'étude cinétique des réactions effectuées en autoclave, sous-pression. L'autoclave contient en plus de sa charge normale un composé inerte vis-à-vis de la réaction, mais possédant une tension de vapeur voisine de celle du réactif dont on veut suivre la consommation. A intervalles de temps convenables, des prélèvements sont effectués dans la phase vapeur surmontant le milieu réactionnel, et analysés par chromatographie gazeuse. Les conditions de marche du chromatographe sont ajustées de telle sorte que le réactif et le composé inerte de référence soient bien séparés mais cependant élués en quelques minutes. La composition relative de la phase vapeur est déterminée en première approximation par le rapport des surfaces des deux pics que comporte le chromatogramme. L'étude de cette composition en fonction du temps permet d'accéder à la cinétique globale de la réaction.

Cette méthode peut présenter quelques inconvénients : des effets de détente et de distillation risquent de rendre différentes les compositions de la phase vapeur et du prélèvement; il est nécessaire d'établir, par étalonnage, la relation entre la composition de la phase vapeur et celle du milieu réactionnel; et surtout l'on doit admettre l'équilibre constant entre les deux phases.

Cette dernière hypothèse est nettement en défaut lorsque la réaction est rapide. Ainsi, la polymérisation stéréospécifique du butadiène par un complexe catalytique du type Ziegler (chlorure cobalteux-pyridine, monochlorodiéthyle-aluminium) ([2]) conduit, au bout de 30 mn à un taux de conversion dépassant le plus souvent 50 %. L'application directe de la méthode chromatographique précédente conduit à des résultats aberrants; le rendement apparent est négatif pendant les premières minutes, et, si la polymérisation est volontairement stoppée avant conversion totale du monomère, le rendement calculé est nettement inférieur au rendement réel mesuré par pesée. Nous pensons alors que la phase vapeur suit le milieu réactionnel avec un certain retard, comme le montre l'expérience

suivante : à un autoclave renfermant une solution benzénique de butadiène et de butane normal, mais pas de catalyseur, des petites quantités de butadiène sont ajoutées successivement. Après chaque addition, la composition de la phase vapeur est analysée par chromatographie en fonction du temps; selon les quantités ajoutées, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre varie entre 5 et 10 mn.



Polymérisation stéréospécifique du butadiène : degré de conversion % (——×——) et élévation de température T°C (- - -), en fonction du temps (minutes).

Dans la méthode que nous décrivons ici, le principe de l'utilisation d'un composé de référence, et l'analyse chromatographique, sont conservés. Mais le prélèvement est effectué au sein même du milieu réactionnel plutôt que dans la phase vapeur. Un volume faible est prélevé (0,2 à 0,5 ml) puis vaporisé dans une enceinte plus grande (500 ml), préalablement mise sous vide. Une portion aliquote des vapeurs est injectée dans le circuit du chromatographe.

Le prélèvement peut être effectué au moyen d'une seringue hypodermique; l'autoclave et l'enceinte de vaporisation sont alors munis d'une ouverture obturée par un bouchon conique en caoutchouc, qui assure l'étanchéité grâce à son élasticité. A l'injection directe dans la colonne du chromatographe, nous avons préféré la vaporisation dans une enceinte intermédiaire parce que ce moyen permet une injection instantanée des

gaz à analyser, et la répétition des analyses; de plus, si l'on dispose d'un nombre suffisant d'enceintes, l'intervalle de temps entre deux prélèvements peut être réduit jusqu'à 30 s, les analyses étant alors différées.

Le principal avantage de ce nouveau protocole expérimental est qu'on détermine directement la composition du milieu réactionnel; la nécessité d'un étalonnage préalable et les effets de détente sont supprimés. Les seuls inconvénients sont d'ordre pratique : les quantités de réactifs prélevés sont plus importantes, on doit renoncer à l'étude des systèmes sous forte pression et, si l'on utilise une seringue, on risque l'introduction d'impuretés inhibitrices et la vaporisation partielle du liquide prélevé; toutefois nous pensons que ces difficultés pourraient être surmontées grâce à un appareillage mieux adapté.

La polymérisation du butadiène par le système catalytique cité plus haut a été étudiée selon cette méthode. Un autoclave, thermorégularisé à 10°C au moyen d'un fluide circulant dans un serpentin interne, contient 450 ml de benzène, 8,8 g de *n*-butane et 54,4 g de butadiène; 80 ml d'une solution benzénique de catalyseur sont ajoutés et la polymérisation commence. La courbe cinétique obtenue est donnée dans la figure. La polymérisation exothermique provoque une variation de la température, qui est enregistrée (courbe discontinue de la figure). L'accord qualitatif entre les deux courbes est correct et les rendements finaux, calculé par analyse chromatographique et mesuré par pesée, coïncident (72 %).

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) A. GUYOT, C. BLANC, J. C. DANIEL et Y. TRAMBOUSE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1795.

(2) C. LONGIAVE, R. CASTELLI et G. F. CROCE, *Chim. e Industria* (Italie), 43, 1961, p. 625.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S., Lyon, Villeurbanne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude du potentiel de décomposition de* $MnCl_2$. Note (*) de M. **Michel Bruneaux**, Mme **Geneviève Darmois** et M. **Saül Ziolkiewicz**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons effectué une étude électrochimique de certains bains de $MnCl_2$ dissous dans différents halogénures; nous avons pu conclure à la formation de complexes. Nous nous proposons maintenant d'étudier la tension de décomposition de $MnCl_2$ pour ces mêmes bains. L'appareillage expérimental est celui décrit précédemment.

Les mesures sont faites à intensité constante, après la stabilisation du potentiel qui a lieu immédiatement. Les mesures sont effectuées après une électrolyse préalable de 1 h 30 à 2 h 30.

Les mesures sont parfaitement reproductibles (les allers et retours sont rigoureusement superposés). L'extrapolation à la limite des courbes $I = f(V)$ donne toujours la même valeur de la tension de décomposition.

Les courbes correspondantes font l'objet des figures 1 et 1 A.

Les résultats sont présentés dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I.

Figure.	Courbe.	Système.	Mole % de $MnCl_2$.	t(°C).	Tension de décomposition (V).
1.	A.....	$Pt(Mn) \mid KCl\ NaCl\ MnCl_2 \mid C(Cl_2)$	50	500	$2,10 \pm 0,02$
	B.....			450	$2,10 \pm 0,02$
	C.....			425	$2,13 \pm 0,02$
1 A.	A.....	$Pt(Mn) \mid KCl\ MnCl_2 \mid C(Cl_2)$	31	465	$2,24 \pm 0,02$
	B.....		50	550	$2,10 \pm 0,02$
	C.....		64	500	$2,00 \pm 0,02$
			34	450	$2,26 \pm 0,02$
			34	475	$2,26 \pm 0,02$
			34	450	$2,28 \pm 0,02$
			34	475	$2,28 \pm 0,02$
		$Pt(Mn) \mid MnCl_2\ NaCl \mid C(Cl_2)$	55	450	$2,07 \pm 0,02$
				500	$2,07 \pm 0,02$

Trois observations ressortent de ces résultats :

— le potentiel de dépôt est indépendant du solvant;

— le potentiel de dépôt est indépendant de la température (*fig.* 1);

— le potentiel de dépôt décroît lorsque la concentration augmente (*fig.* 1 A).

On peut comparer ces résultats avec les données bibliographiques, c'est le but du tableau II.

Delimarski ([7]) signale que le potentiel de dépôt de $MnBr_2$ qui est de 1,42 V à 700° passe à 1,47 V lorsqu'il est dissous dans NaBrKBr eutectique. Il explique cette augmentation par la formation de complexes.

TABLEAU II.

Auteur.	Méthode de mesure.	Constituants du bain.	t (°C).	Résultats (V).
Hamer (²).......	Calculs théoriques	$MnCl_2$	600	1,902
			700	1,854
			800	1,807
			1 000	1,725
Devoto (³)......	Relevé des courbes $I=f(V)$ par la méthode d'inversion	$MnCl_2$	700	1,88
			650	1,92
Delimarski (⁴)...	Relevé des courbes $I=f(V)$	$MnCl_2$ dans $NaClKClSrCl_2$	650	1,98
» (⁵)...	» » »	$NaBrKBrMnCl_2$	650	1,72
» (⁶)...	Polarographie	$MnCl_2$ dans $NaClAlCl_3$	300	1,63

Nous avons étudié l'influence de la température sur le potentiel de dépôt d'un mélange de $MnCl_2NaClKCl$ de composition voisine de l'eutectique ternaire. Les résultats figurent dans le tableau III (*fig.* 2, courbe 1).

TABLEAU III.

Température (°C).	Allers successifs (V).	Retours (V).
388	2,145 ± 0,020	2,11 ± 0,02
	2,14 ± 0,02	2,11 ± 0,02
	2,13 ± 0,02	2,11 ± 0,02
488	2,09 ± 0,02	2,06 ± 0,02
	2,07 ± 0,02	2,07 ± 0,02
	2,06 ± 0,02	2,06 ± 0,02
588	2,035 ± 0,020	2,005 ± 0,020
698	1,945 ± 0,020	1,935 ± 0,020
788	1,86 ± 0,02	1,845 ± 0,020
	1,84 ± 0,02	1,84 ± 0,020
888	1,825 ± 0,020	1,815 ± 0,02
958	1,775 ± 0,020	1,775 ± 0,020

Nous avons également étudié dans nos conditions expérimentales la tension de décharge de $MnCl_2$ pur, dans le but de vérifier si les E_2 déterminés par Hamer sont valables.

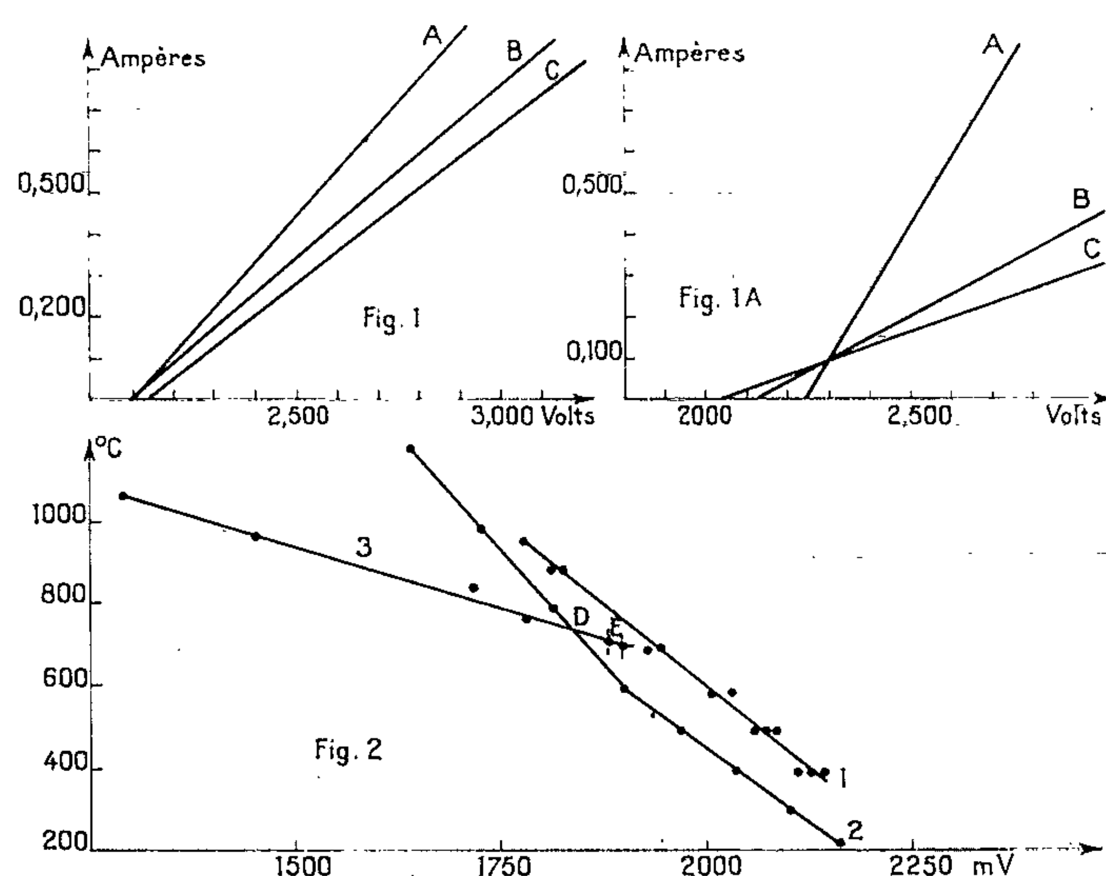
La déshydratation, la fusion et l'étude sont effectuées sous atmosphère de chlore sec et pur. Ces résultats font l'objet du tableau IV (courbes *fig.* 2).

TABLEAU IV.

Température (°C).	Potentiel de dépôt (V).	Température (°C).	Potentiel de dépôt.
777	1,78	971	1,45
865	1,72	1 077	1,29

La courbe 2 de la figure 2 représente le potentiel de dépôt de $MnCl_2$ pur en fonction de la température obtenue par des calculs théoriques; la courbe 3, celle obtenue dans nos conditions expérimentales; les

points D, E les points donnés par Devoto. On voit que la pente de la droite que nous obtenons est très supérieure à celle obtenue par Hamer. Nous avons également (courbe 1) reporté les valeurs de décharge de $MnCl_2$ dans NaClKCl en fonction de la température.



On peut donc en tirer les conclusions suivantes :

— la tension de décomposition est indépendante des bains pour les bains que nous avons utilisés et dans nos conditions expérimentales. Toutefois les données bibliographiques montrent que dans d'autres conditions la nature du bain intervient [(4), (5)];

— la température a une influence très importante sur la tension de décomposition qui décroît lorsque la température augmente; ce résultat est prévisible par la théorie thermodynamique;

— la tension de décomposition de $MnCl_2$ pur est très nettement inférieure à celle obtenue lorsque $MnCl_2$ est dissous dans différents halogénures; sa valeur dépend de sa concentration dans le bain, ce qui s'explique par la formation de complexes [(7), (8), (9)]. Ce résultat confirme l'étude précédente.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) BRUNEAUX, Mme DARMOIS et ZIOLKIEWICZ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2967.
(2) HAMER, MALMBERG et RUBIN, *J. Electrochem. Soc.*, 1956, p. 1298.
(3) DEVOTO et GRUZZI, *Gaz. Chim. Ital.*, 595, 1929, p. 91-708.
(4) DELIMARSKI, RIABKOW et KOLOTI, *Ukr. Chim. journ.*, 15, 1949, p. 149.
(5) DELIMARSKI, *J. Phys. Chem.*, 29, 1955, p. 28.
(6) DELIMARSKI et SKOBEC, *J. Phys. Chem.*, 22, 1948, p. 1108.
(7) DELIMARSKI, SKOBEC et RIABKOW, *J. Phys. Chim.*, 21, n° 7, 1947, p. 843.
(8) J. E. LIMKIS, *Izvest. Nauk. S. S. S. R.*, 12, 1958, p. 100-103.
(9) P. DROSSBACH, *Z. Electroch. Soc.*, 6, 1952, p. 599.

PHOTOCHIMIE. — *Sur les réactions radicalaires dans la photolyse de l'hexachloracétone.* Note (*) de Mme **Simone Hautecloque**, transmise par M. Georges Champetier.

La mesure des vitesses de formation de CCl_4 et C_2Cl_6 dans la photolyse de l'hexachloracétone permet d'obtenir pour la réaction d'enlèvement de Cl par le radical $\bullet CCl_3$ une énergie d'activation $E_3 = 1/2\,E_2 + 7 \pm 1$ kcal/mole, E_2 étant l'énergie d'activation pour la recombinaison des radicaux $\bullet CCl_3$.

Un travail antérieur ([1]) a montré que la photolyse de l'hexachloracétone sous l'action du rayonnement émis par un brûleur à vapeur de mercure dans la région de 3 130 Å, s'accompagne de la production d'oxyde de carbone et de divers composés chlorés.

Parmi ceux-ci, le tétrachlorure de carbone, l'hexachloréthane et le tétrachloréthane ont pu être identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse.

Leur formation a été observée entre 380 et 525°K. En se référant au mécanisme généralement admis pour la photolyse de l'acétone, on peut considérer que les radicaux $\bullet CCl_3$ sont produits dans la photolyse de l'hexachloracétone par le processus primaire :



(1) $$CCl_3COCCl_3 + h\nu \rightarrow \bullet CCl_3 + \bullet CO\,CCl_3.$$

La formation de C_2Cl_6 et celle de CCl_4 pouvant être attribuées aux réactions radicalaires suivantes :



(2) $$\bullet CCl_3 + \bullet CCl_3 \rightarrow C_2Cl_6,$$



(3) $$\bullet CCl_3 + CCl_3COCCl_3 \rightarrow CCl_4 + \dot{C}Cl_2CO\,CCl_3,$$

les constantes de vitesse doivent vérifier la relation :

(4) $$\frac{k_3}{k_2^{\frac{1}{2}}} = \frac{(\text{Vitesse de formation de } CCl_4)}{(\text{Vitesse de formation de } C_2Cl_6)^{\frac{1}{2}}[CCl_3COCCl_3]}.$$

La dépendance de $k_3/k_2^{1/2}$ avec la température permet de connaître la différence $E_3 - 1/2\,E_2$, où E_3 et E_2 sont les énergies d'activation des réactions (3) et (2).

D'après les résultats expérimentaux, la pente de la droite représentant $\log k_3/k_2^{1/2}$ en fonction de $1/T$ donne pour cette différence une valeur sensiblement égale à 7 ± 1 kcal/mole.

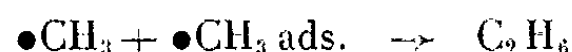
L'énergie d'activation de la réaction d'enlèvement d'un atome de chlore à la molécule d'hexachloracétone est alors donnée par la relation

$$E_3 = 7 \pm 1\ \text{kcal} + \frac{1}{2}E_2.$$

L'énergie d'activation de la réaction de recombinaison des radicaux $\bullet CCl_3$ n'est pas connue. Il est vraisemblable qu'elle ne diffère pas fondamentale-

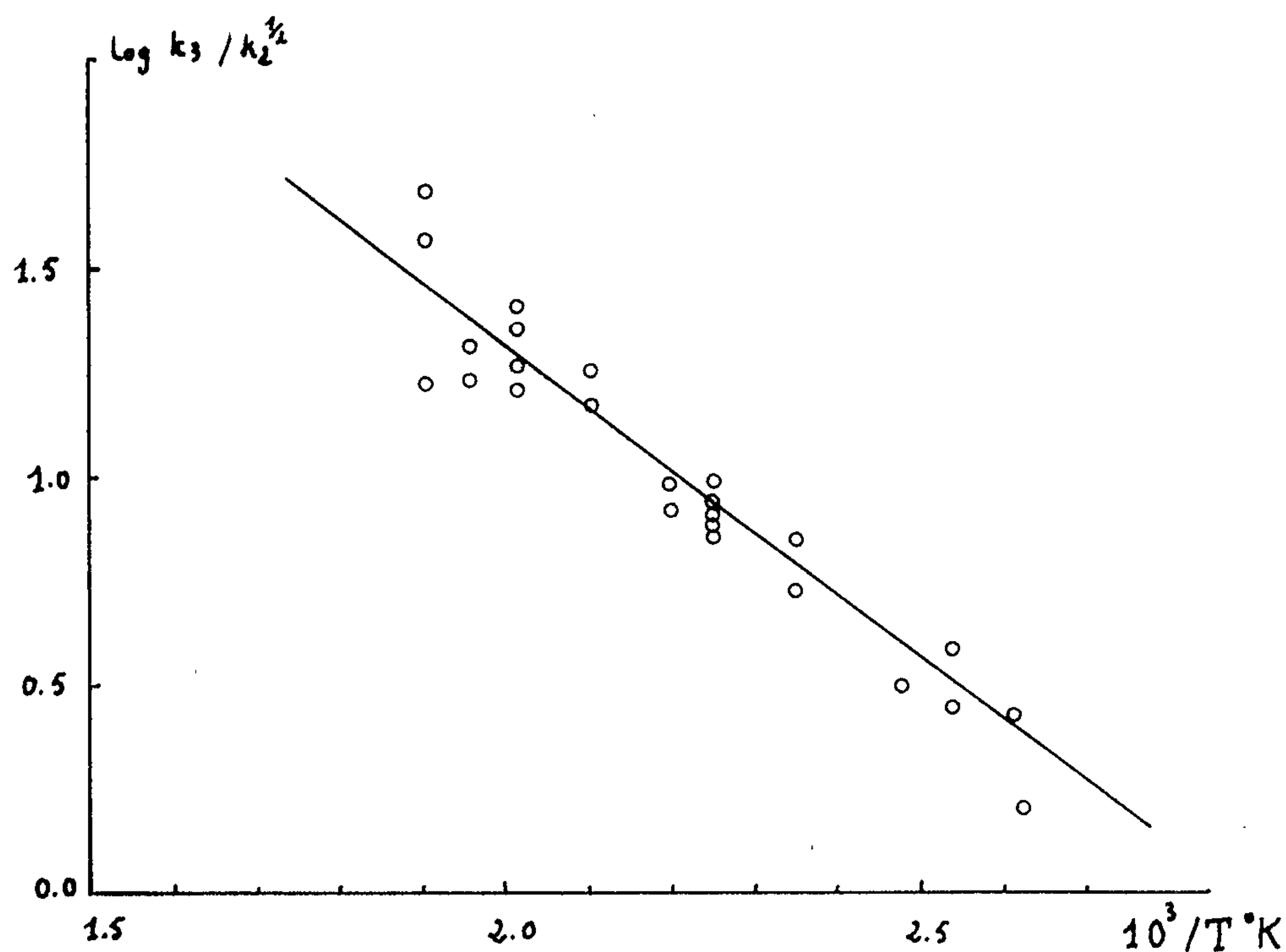
ment des énergies d'activation trouvées pour la recombinaison des radicaux méthyle ou trifluorométhyle.

Gomer et Kistiakowsky [2] évaluent à 0,7 kcal/mole l'énergie d'activation de recombinaison des radicaux méthyle. Récemment Cassuto [3] a montré que l'énergie d'activation de recombinaison des radicaux méthyle par le processus hétérogène :



$$\bullet CH_3 + \bullet CH_3 \text{ ads.} \rightarrow C_2H_6$$

est pratiquement nulle. Pritchard et Dacey [4] admettent une valeur comprise entre 1,5 et 2 kcal/mole pour l'énergie d'activation de la recombinaison des radicaux $\bullet CF_3$.



Compte tenu de ces résultats, la valeur de E_3 serait comprise entre 6 et 9 kcal/mole.

La présence de C_2Cl_4 en quantité relativement importante, augmentant avec la température, pourrait résulter de la décomposition des radicaux CCl_3 $CO\overset{\bullet}{C}Cl_2$.

Particulièrement aux températures les plus élevées, l'étude de la photolyse de l'hexachloracétone est compliquée par l'intervention de réactions de condensation ou de polymérisation s'accompagnant de la formation d'un dépôt sur les parois de la cuve, plus abondant sur les fenêtres traversées par le rayonnement direct. La présence d'un tel dépôt entraîne un abaissement de la quantité de CCl_4 mesurée.

A température donnée, la valeur du rapport

$$\frac{(\text{Vitesse de formation de } CCl_4)}{(\text{Vitesse de formation de } C_2Cl_6)^{\frac{1}{2}}[CCl_3COCCl_3]}$$

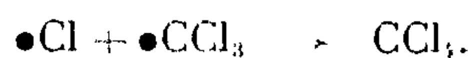
paraît dépendre à la fois de l'énergie absorbée et de la concentration d'hexachloracétone. Si l'on suppose que la quantité de CO peut fournir une mesure indirecte de l'énergie absorbée, (le rendement quantique de CO a été trouvé sensiblement constant dans les conditions expérimentales), on remarque que la valeur du rapport augmente avec celle-ci et diminue lorsque la quantité d'hexachloracétone augmente, et cela d'autant plus que la température est plus élevée.

Brinton [5] a étudié une dépendance analogue dans la photolyse de l'acétone à haute température.

Dans ce domaine où les observations sont rendues difficiles à cause du manque de reproductibilité, il est délicat de déduire le rapport $k_3/k_2^{1/2}$ de la relation (4), car à une température donnée, les résultats expérimentaux ne le définissent plus de manière univoque.

On peut invoquer la coupure d'atome de chlore dans un processus photochimique primaire pour rendre compte de l'effet de l'intensité du rayonnement sur le rapport mesuré.

Les radicaux •Cl interviendraient dans la réaction



$$\bullet Cl + \bullet CCl_3 \rightarrow CCl_4.$$

De ce fait, la quantité de CCl_4 est augmentée.

Des expériences sont en cours, visant à préciser l'importance éventuelle de ce processus.

(*) Séance du 14 mai 1962.

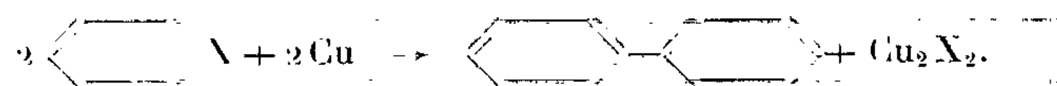
(1) S. Hautecloque, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3992.
(2) R. Gomer et G. B. Kistiakowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 19, 1951, p. 85.
(3) A. Cassuto, *Thèse*, Nancy, 1962.
(4) G. O. Pritchard et J. R. Dacey, *Canad. J. Chem.*, 38, 1960, p. 182.
(5) R. K. Brinton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1541.

(*Laboratoire de Chimie physique*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

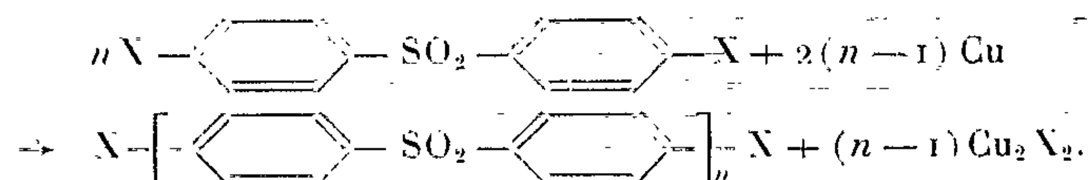
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Application de la réaction d'Ullmann à la préparation de polysulfones.* Note de M[lle] **Annette Weil**, transmise par M. Georges Champetier.

La condensation entre les dérivés halogénés 4-4' de la diphénylsulfone, en présence d'un excès de cuivre provoque la formation de polysulfones à degré de polycondensation peu élevé, insolubles et à stabilité thermique remarquable.

L'application de la réaction d'Ullmann en vue d'obtenir des polyphényles a déjà été mentionnée dans la littérature [1]. Cette réaction consiste à faire réagir un dérivé halogéné aromatique sur du cuivre métallique pour obtenir la duplication du radical lié à l'halogène



Nous avons cherché à étendre cette réaction aux dérivés dihalogénés p-p' de la diphénylsulfone en vue d'obtenir des enchaînements macromoléculaires suivant le schéma

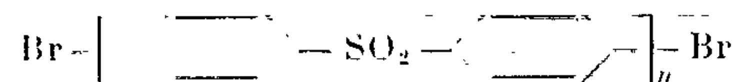


Cette réaction a été effectuée en tube scellé vers 250-300°, pendant environ 12 h sur un mélange de dibromo-4.4' diphénylsulfone et de poudre de cuivre activée suivant la méthode de Kleiderer et Adams [2]. Après réaction, les sels de cuivre sont éliminés par l'eau acidulée ; le cuivre métallique en excès passe peu à peu en solution sous forme de sel par lavages successifs et répétés avec de la pyridine et de l'acide nitrique dilué. Le produit obtenu est enfin lavé à l'eau, puis séché. Il se présente sous forme d'une poudre légèrement jaunâtre. Il a de très faibles caractères de solubilité vis-à-vis de très nombreux solvants, contrairement à la sulfone de départ qui peut de ce fait être facilement éliminée. Même le sulfoxyde de diméthyle n'en dissout qu'une très faible quantité, vraisemblablement constituée par les polysulfones à degré de condensation plus faible.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

C %.	H %.	S %.	Br %.
60,75	3,58	13,41	8,21

correspondant assez bien à la formule



avec $n = 8$. En effet, les teneurs théoriques pour un tel corps sont les suivantes :

C %.	H %.	S %.	Br %.
61,01	3,38	13,55	8,47

correspondant à une masse moléculaire théorique de 1888. Aucune détermination expérimentale de masse moléculaire ne peut être envisagée par suite de l'insolubilité de cette polysulfone.

Ce polymère, particulièrement triboélectrique, est d'une grande stabilité thermique et ne présente aucun signe de décomposition même à 300°.

Son spectre infrarouge présente les mêmes bandes d'absorption que celui de la dibromo-4.4' diphénylsulfone. Cependant les bandes caractéristiques du noyau aromatique et de la substitution para sont affaiblies par rapport aux bandes correspondantes de la sulfone initiale.

Cette réaction de condensation peut être faite également en solution dans le diphényle, permettant un chauffage plus régulier, et sur les dérivés dichlorés et diiodés en position *p-p'* de la diphénylsulfone.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) M. HELLMAN, A. J. BILBO et W. J. PUMMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3650-3651.

(2) KLEIDER et ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4219.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Activité électrochimique de l'hydrogène et du propane aux environs de* 200°C. Note (*) de M. **René Vaucher** et Mme **Odile Bloch**, transmise par M. Paul Pascal.

On décrit la mise au point d'une demi-pile à électrolyte constitué par de l'acide phosphorique et la détermination des courbes intensité-potentiel de l'hydrogène et du propane sur différentes électrodes catalytiques. On discute, d'autre part, les analogies de vitesse observées entre la réaction électrochimique proprement dite et la réaction de réduction des chlorures complexes servant à préparer le catalyseur actif.

Le problème de la réactivité électrochimique de divers composés susceptibles d'être utilisés dans des piles à combustibles fait actuellement l'objet de nombreux travaux ([1]). A quelques exceptions près, les études électrochimiques effectuées jusqu'ici sont relatives aux électrolytes aqueux, acides ou basiques, pour des températures inférieures à la température d'ébullition de ces électrolytes. L'une des solutions qui s'offre pour l'étude de la réactivité des composés dans un plus large domaine de température consiste à remplacer les solutions aqueuses acides ou basiques par des acides ou des bases à haut point d'ébullition.

Nous nous sommes adressés dans le présent travail à un électrolyte constitué par de l'acide orthophosphorique de densité égale à 1,80, obtenu par déshydratation thermique partielle de l'acide orthophosphorique du commerce. Cet acide, partiellement déshydraté, présente entre 150 et 200°C une conductibilité voisine de 0,13 $mho.cm^2.cm^{-1}$ et permet, avec les précautions classiques pour éliminer les chutes ohmiques, d'obtenir des densités de courant importantes.

La demi-pile utilisée est essentiellement constituée par une électrode en charbon maintenue dans un support de téflon serré entre deux raccords « Sovirel » (*fig.* 1).

L'électrode elle-même est constituée de deux parties : un support en carbone fritté rendu imperméable à l'électrolyte par imprégnation avec une dispersion de téflon, une électrode mince en charbon de même nature imprégnée de catalyseurs. Les dépôts de catalyseurs sur les disques de carbone ont été réalisés par le mode opératoire suivant : imprégnation sous vide d'un ou de plusieurs chlorures complexes de métaux précieux, séchage sous vide, réduction à 200° des chlorures à l'état métallique. Ces réductions ont été effectuées en utilisant soit l'hydrogène soit le propane. La quantité d'acide chlorhydrique dégagé a été suivie par dosage : on note en général l'existence d'une période d'induction correspondant vraisemblablement à la formation de métal qui catalyserait la réaction ultérieure; le temps correspondant à la réduction totale est, de plus, variable selon la nature du métal et de l'agent réducteur.

Pour chaque électrode ainsi préparée, nous avons tracé d'une part les courbes anodiques et cathodiques en présence de gaz inerte (murs du solvant), d'autre part les courbes anodiques en présence de propane puis d'hydrogène (*fig.* 2). Le tracé des courbes a été effectué par la technique potentiostatique classique, en opérant à potentiel imposé entre électrode de référence et électrode de travail et en notant, pour chaque valeur du potentiel, la valeur de l'intensité correspondant à l'établissement d'un régime stationnaire.

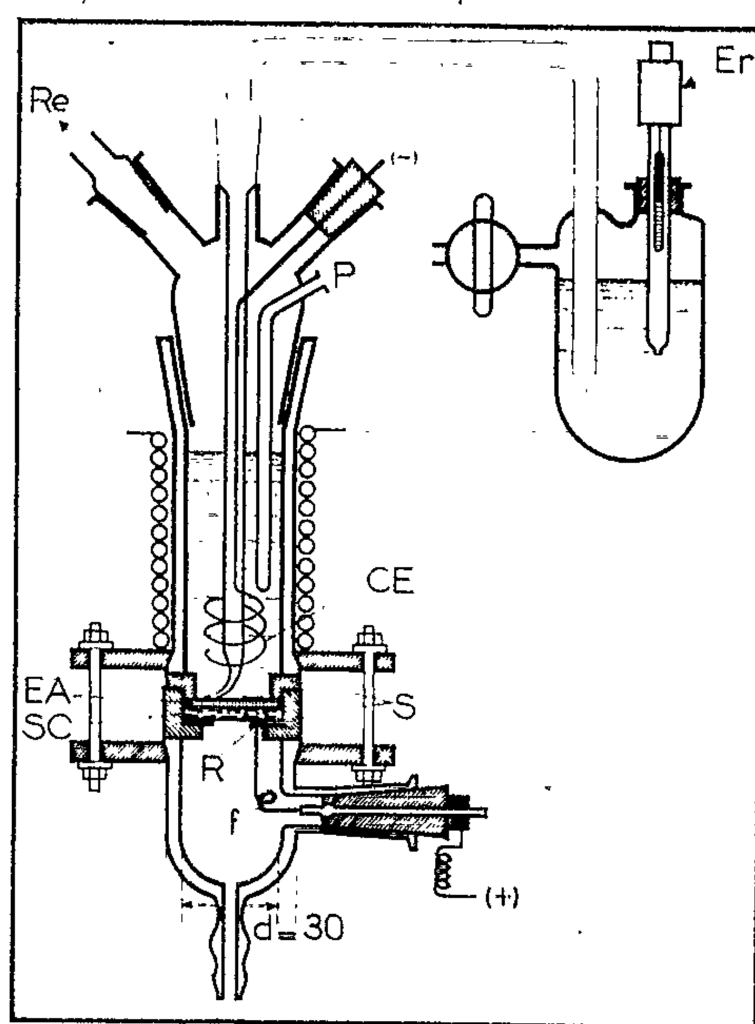


Fig. 1.

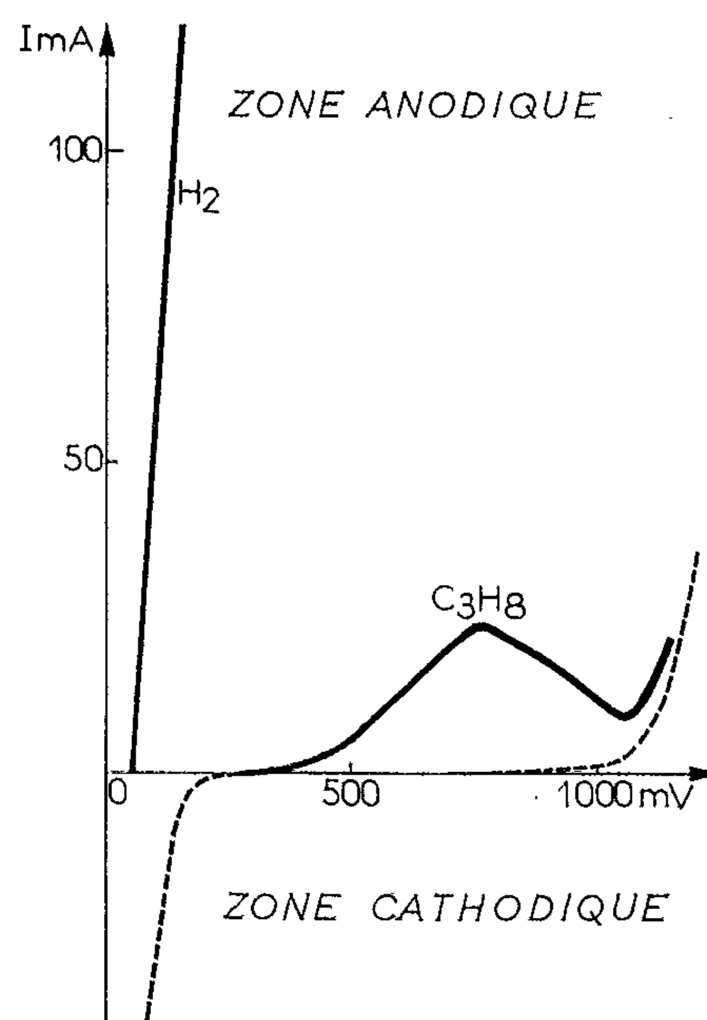


Fig. 2.

Fig. 1. — Demi-pile.

EA, électrode active; SC, support de carbone; S, support de téflon; R, rondelle de platine irridié; f, fil de platine; CE, contre-électrode; P, puits thermométrique; Re, réfrigérant; Er, électrode de référence.

Fig. 2. — Courbes intensité-potentiel.

I en milliampères pour 3 cm²; V en millivolts par rapport à l'électrode H_2 standard; courbes en pointillés : murs du solvant; courbes en traits pleins : oxydation anodique du propane et de l'hydrogène.

La courbe relative au propane, bien que correspondant à des intensités beaucoup plus faibles que celle relative à l'hydrogène, apparaît nettement avant le mur anodique du solvant et peut donc être considérée comme caractéristique de l'oxydation de l'hydrocarbure. Les études effectuées sur différents types de catalyseurs sont résumées dans le tableau ci-après où nous avons noté les intensités anodiques (moyennes expérimentales) correspondant à 3 cm² de surface apparente pour un potentiel de 650 mV par rapport à l'électrode à hydrogène standard. On voit qu'il n'existe pas de relation entre l'activité d'un catalyseur donné pour l'hydrogène et

pour le propane, certains catalyseurs très actifs vis-à-vis de l'hydrogène comme le rhodium, l'irridium ou le palladium ayant une activité pratiquement nulle vis-à-vis du propane.

Nous avons d'autre part noté dans le tableau l'ordre de grandeur du temps correspondant à la réduction totale des chlorures par l'hydrogène ou par le propane, à la température de 200°C : ce temps apparaît comme toujours beaucoup plus court dans le cas où l'hydrogène est utilisé comme réducteur. On voit d'autre part que, pour les catalyseurs qui correspondent à une activité pratiquement nulle du propane, les temps de réduction du complexe par le même composé sont très grands. D'une façon générale, pour divers autres combustibles dans des conditions variées de température, il semble exister une relation entre la vitesse de réduction des chlorures complexes par le combustible considéré et l'activité électrochimique de ce combustible sur le métal réduit. L'existence d'une telle relation indique qu'il doit y avoir une analogie de mécanisme entre les deux types de réactions. L'hypothèse la plus simple, pour rendre compte de cette analogie, consiste à admettre que la réaction de réduction de chlorure, catalysée par le métal libre, se fait par un mécanisme d'oxydo-réduction impliquant une ionisation de l'hydrocarbure du même type que celle mise en œuvre dans l'oxydation électrochimique du combustible.

Solution d'imprégnation.	Nature du réducteur.	Temps de réduction (mn).	$I(H_2)$ (mA).	$I(C_3H_8)$ (mA).
Pt 20 %	H_2	10	165	10
Rh 10 %	H_2	35	550	0
Rh 10 %	C_3H_8	∞	-	-
Rh 10 %	C_3H_8	200 (300°C)	700	1
Pt 20 %, Rh 0,2 %	H_2	5	500	13
Pt 20 %, Rh 0,2 %	C_3H_8	65	650	19
Pt 10 %, Rh 0,5 %	H_2	2	540	11
Pt 10 %, Rh 0,5 %	C_3H_8	100	840	12
Pd 20 %	H_2	4	220	1
Pd 20 %	C_3H_8	∞	-	-
Ir 2,4 %	H_2	-	480	0
Pt 20 %, Ir 1 %	H_2	32	570	16
Pt 20 %, Ir 0,5 %, Rh 0,5 %	H_2	18	450	7
Rh 4 %, Ir 4 %	H_2	16	315	1

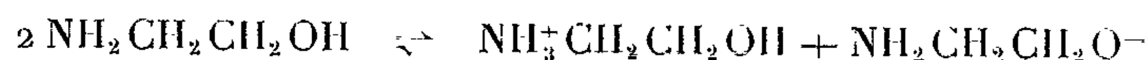
(*) Séance du 14 mai 1962.

(¹) O. Bloch, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 2447.

(Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise, Délégation générale à la Recherche Scientifique, Comité de Transformation des Énergies.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude spectrophotométrique de la réaction d'autoprotolyse de l'amino-2 éthanol.* Note (*) de Mme **Claude Jacquinot-Vermesse** et M. **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réaction d'autoprotolyse de l'amino-2 éthanol,



$$2\,NH_2CH_2CH_2OH \rightleftharpoons NH_3^+CH_2CH_2OH + NH_2CH_2CH_2O^-$$

a été étudiée par Masure [1], à l'aide de cellules potentiométriques avec jonction liquide ($pK_s = 5{,}2$ à 20°C) et par conductimétrie [2] ($pK = 5{,}7$ à 25°). Mais ces valeurs sont incertaines, car les deux méthodes ne permettent pas d'éliminer les potentiels de jonction liquide ou de mesurer la conductivité équivalente limite du solvant Λ_0 qui a été estimée à 7,5.

La méthode spectrophotométrique proposée permet de préciser cette valeur et surtout de situer par rapport à l'eau l'échelle d'acidité utilisable dans l'éthanolamine. Elle consiste à mesurer la fonction d'acidité des solutions d'aminoéthoxyde de sodium et de chlorhydrate d'éthanolamine en fonction de leurs concentrations respectives.

a. Aminoéthoxyde de sodium. — Les résultats déjà obtenus par Masure [1] permettent de calculer la fonction d'acidité de ces solutions par la formule

$$H = pK_a^{\text{eau}} + \log\frac{\alpha}{1-\alpha}$$

appliquée à des amines nitrées déjà étudiées par ailleurs [3] : nitro-2 diphénylamine ($pK_a^{\text{eau}} = 18{,}85$); nitro-4 diphénylamine ($pK_a^{\text{eau}} = 17$); dinitro-2.4 aniline ($pK_a^{\text{eau}} = 15{,}80$); dinitro-1.3 benzène ($pK_a^{\text{eau}} = 16{,}80$).

Sur la figure, nous avons indiqué quelques points expérimentaux correspondant à ces indicateurs; aux erreurs expérimentales près, ces points sont situés sur une même courbe qui présente une partie linéaire entre $\log c = -2$ et 0. Cela implique que la variation d'acidité de chaque acide de l'eau à l'éthanolamine est constante, de même que la partie linéaire de pente $+1$ indique que l'aminoéthoxyde de sodium est entièrement dissocié (la permittivité relative de l'éthanolamine est relativement élevée : 37,2). Aux fortes concentrations, la courbe s'écarte de la linéarité, car les concentrations et les activités ne peuvent plus être confondues.

b. Chlorhydrate d'éthanolamine. — L'acide type du solvant est l'ion positif $NH_3^+CH_2CH_2OH$ qui peut être préparé facilement à l'état de chlorhydrate, lequel est très soluble dans l'éthanolamine. L'étude de la fonction d'acidité de ses solutions nécessite l'emploi d'acides plus forts que ceux de Masure et notre choix s'est porté sur la dinitro-4.4′ diphénylamine et la dinitro-2.4 diphénylamine, partiellement dissociées dans le solvant anhydre et pur.

1° *Dinitro-4.4' diphénylamine* : $pK_a^{eau} = 14{,}96$. — L'ion présente un maximum d'absorption à 5 800 Å et la densité optique des solutions en présence d'aminoéthoxyde est rapidement constante et égale à 0,925 correspondant à une dissociation complète.

Pour mesurer le coefficient d'absorption de la molécule à cette longueur d'onde, il est préférable d'utiliser la formule suivante :

$$\frac{1}{d_i - d} = \frac{1}{d_i - d_m} + \frac{K}{c(d_i - d_m)},$$

valable dans les limites où il est possible d'assimiler la concentration en ion $NH_3^+CH_2CH_2OH$ avec celle du chlorhydrate, c'est-à-dire lorsque les ions du solvant sont négligeables, soit pour $c > 5.10^{-3}$.

Les mesures montrent que la molécule n'absorbe pratiquement pas à 5 800 Å.

La constante dans l'éthanolamine est calculée par la formule

$$K_a^S = c\frac{d}{d_i - d} \qquad (pK_a^S = 2{,}11).$$

2° *Dinitro-2.4 diphénylamine* : $pK_a^{eau} = 14{,}65$. — La densité optique a été calculée par extrapolation car, aux fortes concentrations en base, il se produit un autre phénomène (dégradation ou deuxième ionisation), à l'aide de la fonction $1/d = f(1/b)$, car la formule

$$\frac{1}{d - d_m} = \frac{1}{d_i - d_m} + \frac{1}{K_h b(d_i - d_m)}$$

montre que lorsque $b \to \infty$, $d \to d_i$ ($d_i = 0{,}240$) à $\lambda = 5\,100$ Å.

Ensuite la formule

$$\frac{1}{d - d_i} = \frac{1}{d_m - d_i} + \frac{K_a^S}{c(d_m - d_i)}$$

permet de mesurer la densité optique de la molécule ($d_m = 0{,}052$) à cette longueur d'onde ($pK_a^S = 1{,}82$).

La fonction d'acidité des solutions de chlorhydrate d'éthanolamine a été représentée sur la figure et est pratiquement symétrique (par rapport à $H = 15{,}39$) de la première courbe.

A partir de $-2{,}5$ pour $\log c$, les ions du solvant ne sont plus négligeables, car le produit d'autoprotolyse est élevé et les deux fonctions tendent vers la valeur $H = 15{,}39$ correspondant à la neutralité du solvant pur.

Pour un acide faible du type AH, les constantes

$$K_a^{eau} = \frac{(A^-)(H_3O^+)}{(AH)} \qquad \text{et} \qquad K_a^S = \frac{(A^-)(NH_3^+CH_2CH_2OH)}{(AH)}$$

sont liées par la relation

$$pK_a^S - pK_a^{eau} = p(NH_3^+CH_2CH_2OH) - H = P,$$

avec

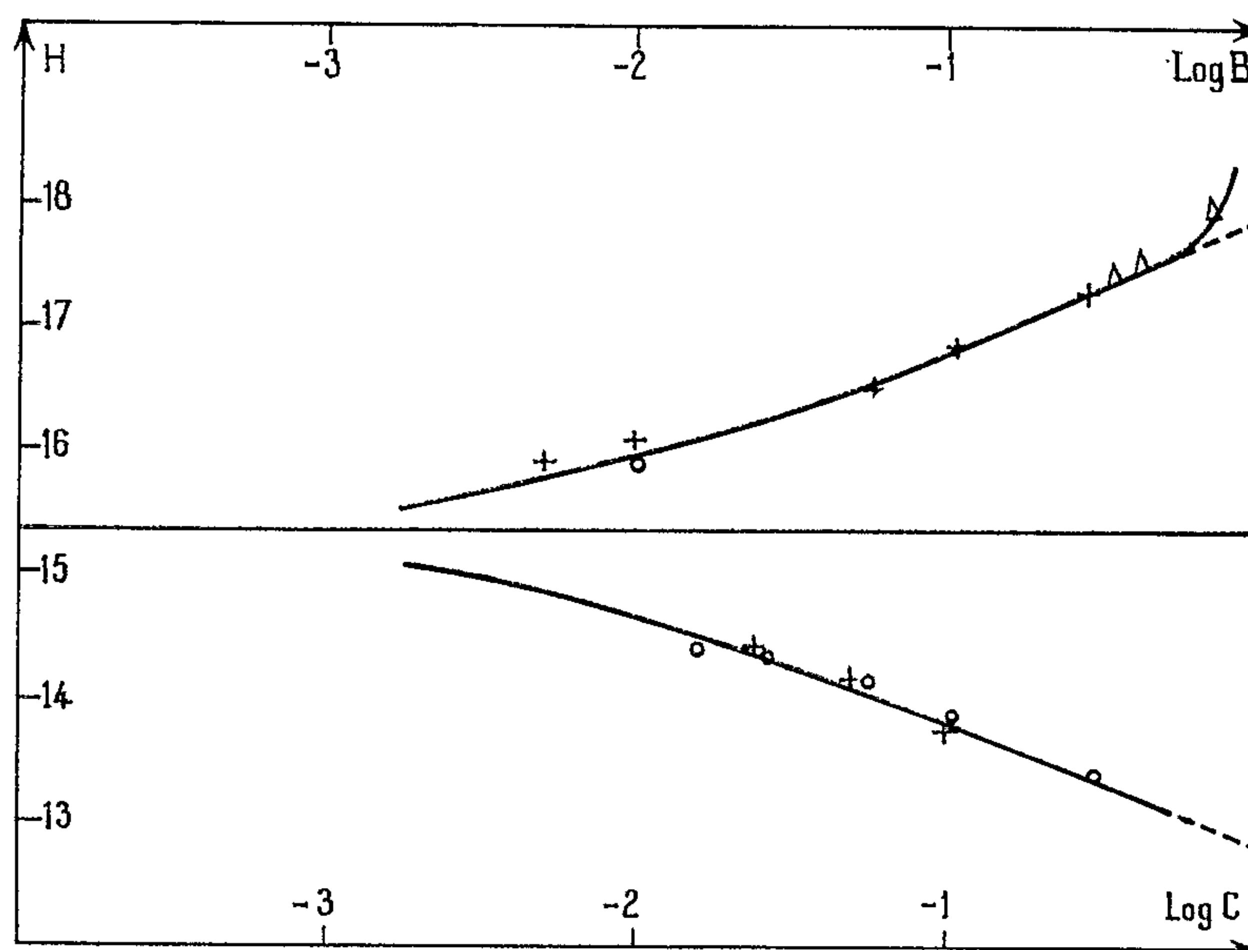
$$\text{H (fonction d'acidité)} = -\log\left[(\text{H}^+)\frac{f_{\text{A}^-}}{f_{\text{AH}}}\right] = p\text{K}_a^{\text{eau}} + \log\frac{(\text{A}^-)}{(\text{AH})}.$$

En milieu basique il vient

$$p\text{K}_a^{\text{S}} - p\text{K}_a^{\text{eau}} = p\text{K}_{\text{S}} - p(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-) - \text{H}$$

avec

$$p\text{K}_{\text{S}} = p(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-) + p(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}).$$



Or les mesures effectuées en présence d'aminoéthoxyde de sodium conduisent à

$$\text{H} + p(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-) = 17{,}96$$

et les mesures effectuées en milieu acide à

$$-p(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) + \text{H} = 12{,}82,$$

ce qui signifie que deux solutions d'activité 1 en aminoéthoxyde de sodium et en chlorhydrate d'éthanolamine ont des fonctions d'acidité de 17,96 et de 12,82.

Le produit d'autoprotolyse à 20° (en mole^2.l^{-2}) est donc de

$$\text{K}_{\text{S}} = (\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-) = 7{,}28.10^{-6}, \qquad p\text{K}_{\text{S}} = 17{,}96 - 12{,}82 = 5{,}14.$$

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) F. MASURE, R. SCHAAL et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1143.
(2) P. W. BREWSTER, F. C. SCHMIDT et W. B. SCHAAP, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 990.
(3) R. SCHAAL, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 784.
(4) R. SCHAAL et C. GADET, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2154.

(*Laboratoire de Chimie IV, P. C. B.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Contribution à l'étude de la réduction par l'hydrogène sec de l'anhydride tungstique pulvérulent à moyenne température.* Note (*) de MM. **Louis-Claude Dufour** et **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Champetier.

On propose, en utilisant la thermogravimétrie, l'analyse chimique et la diffraction des rayons X, un graphique traduisant l'évolution, en fonction du temps, des différentes phases au cours de la réduction par H_2 de WO_{3-x} obtenu par oxydation lente.

Nous avions, dans une Note antérieure [1] étudié le processus d'oxydation à faible température, du tungstène en poudre. Dans le présent travail, nous apportons une contribution à l'étude de la réduction, par l'hydrogène sec, de l'anhydride tungstique pulvérulent.

De nombreux travaux ont déjà été publiés sur cette question [[2] à [7]]; certains d'entre eux ont été effectués sur de la poudre de WO_3 pastillée sous presse. Plusieurs auteurs signalent l'existence de cassures, de positions variées dans la courbe d'avancement de la réaction en fonction du temps, à température constante [2] ou en montée linéaire de température [3]; le nombre et les positions de ces cassures varient avec la nature de l'atmosphère réductrice. Plusieurs mécanismes de réduction ont été envisagés, notamment le schéma suivant : $WO_3 \rightarrow WO_{2,90} \rightarrow \beta$-W et WO_2 (+ $WO_{2,72}$), la formation de WO_2 et $WO_{2,72}$ n'étant pas un stade nécessaire de la réaction, mais le résultat d'un départ insuffisamment rapide de l'eau [4]. Plus récemment, le mécanisme suivant [5] a été proposé pour la réduction de pastilles de WO_3 sous une atmosphère d'hydrogène sec : $WO_3 \rightarrow W_4O_{11} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ les couches progressant vers l'intérieur.

Enfin, la réduction de WO_3 dépendrait de sa morphologie [6], WO_3 amorphe donnant $WO_{2,90}$ puis β-W et WO_3 cristallisé conduisant à α-W par l'intermédiaire de $WO_{2,90}$; les oxydes $WO_{2,72}$ et WO_2 seraient alors le résultat de réactions entre W et $WO_{2,90}$.

Toutefois, il ne semble pas, à l'examen de ces travaux, qu'une étude cinétique de la transformation des phases ait été effectuée. Nous nous sommes proposés de suivre au cours de la transformation, l'évolution en fonction du temps des phases solides et de préciser le mécanisme réactionnel dans le cas de cette réaction et de réactions de même nature.

Notre méthode se décompose schématiquement en deux parties :

a. Établissement du degré d'avancement global de la transformation en fonction du temps, représenté ici par la masse d'oxygène perdue rapportée à un atome de tungstène ou comptée en pourcentage de la masse d'oxygène total.

Les courbes (*fig.* 1) sont enregistrées par une méthode thermopondérale. Il est fondamental que l'épaisseur de la couche d'oxyde pulvérulent, compte tenu du coefficient de diffusion des gaz à travers le lit poreux, de sa densité, de sa surface spécifique, soit inférieure, comme l'a montré

l'un de nous ([8]) à une valeur limite dépendant de la loi de vitesse de réaction en fonction de la température et de la pression. La transformation doit, en effet, avoir lieu en « régime chimique », le degré d'avancement étant le même en tout point du lit réactionnel. Dans ces conditions, on peut admettre que les échanges entre la phase solide et la phase gazeuse ont lieu approximativement à travers un interface développé d'aire égale à la surface totale de la poudre non encore transformée.

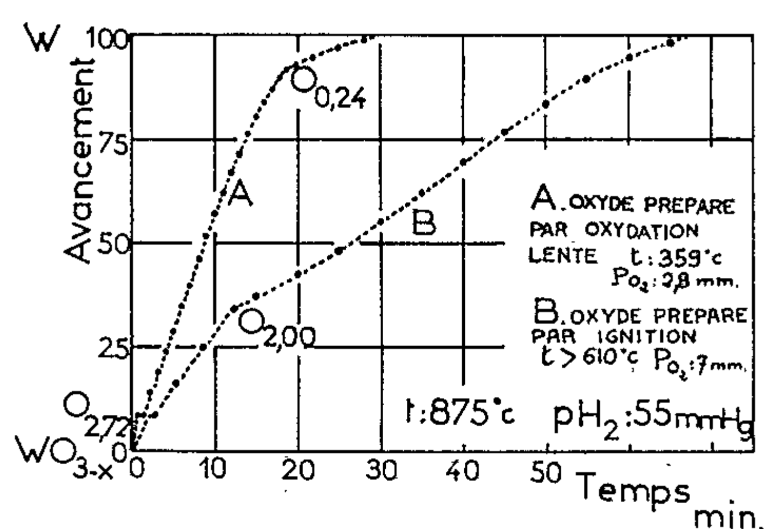


Fig. 1.

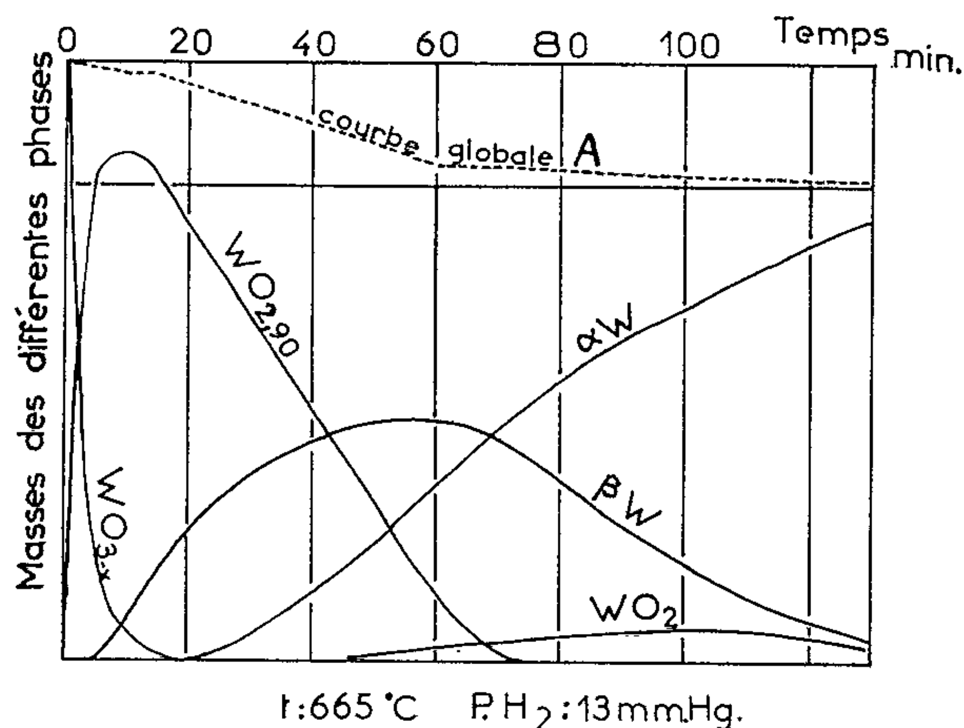


Fig. 2.

b. Établissement, dans les mêmes conditions expérimentales, d'un diagramme (*fig.* 2) donnant, en fonction du temps ou du degré d'avancement, l'évolution des phases solides qui apparaissent et disparaissent. Ce diagramme est construit à partir d'une série d'échantillons identiques, soumis, dans la thermobalance à des réductions partielles dans les mêmes conditions en « régime chimique » et prélevés successivement aux instants t_1, t_2, t_3, ..., t_i, ... Du fait, qu'en « régime chimique », la transformation présente le même degré d'avancement en tout point du lit, ni le prélèvement, ni la manipulation de l'échantillon pour le soumettre à l'analyse radiocristallographique n'altèrent la disposition, ni les quantités relatives des phases à l'instant t_i considéré. Une telle analyse sur un échantillon transformé en « régime de diffusion » n'aurait évidemment aucun sens.

Il est donc possible à la fois de vérifier que la variation de masse de l'échantillon prélevé au temps t_i correspond bien à la courbe de la figure 1, d'identifier les phases solides à cet instant et de suivre semi-quantitativement par diffraction des rayons X l'évolution de chacune des phases au cours de la transformation. Le diagramme (*fig.* 2) est rendu aussi quantitatif que possible en utilisant en plus des ressources qu'offrent les rayons X, la variation de masse du solide qui est connue, l'analyse chimique d'une fraction de chaque échantillon et l'analyse des gaz.

Résultats. — 1° On constate que la courbe globale de réduction en fonction du temps (*fig.* 1), n'a pas la même forme suivant que l'échantillon soumis à la réduction est constitué par de la poudre de tungstène oxydé à faible température (350-450°), (courbe A), ou du tungstène oxydé très rapidement par combustion vive (courbe B), les expériences étant dans les deux cas reproductibles. On observe que les cassures ont des positions très différentes (*fig.* 1).

2° Nous ne donnons, dans cette Note, que le diagramme d'évolution des phases correspondant à des échantillons se réduisant, dans nos conditions expérimentales, suivant une courbe A (*fig.* 2). Le mécanisme de la réduction s'en déduit aisément : dans les premiers instants, l'oxyde WO_{3-x} est entièrement transformé en $WO_{2,90}$ à partir duquel apparaît directement β-W dans le domaine quasi linéaire de la courbe A. Durant la seconde moitié de la réaction, apparaissent de faibles quantités de WO_2, ce qui peut s'expliquer par la plus grande difficulté de diffusion de H_2O à mesure que l'interface pénètre plus profondément dans le solide. Le β-W, variété instable, n'a qu'une existence transitoire puisqu'il se transforme en α-W suivant, semble-t-il la loi des degrés de réactions de W. Ostwald.

Notons que les colorations successives de l'échantillon, pendant la réduction, correspondent bien aux phases identifiées aux rayons X.

Nos expériences paraissent donc confirmer que la réduction aux moyennes températures par l'hydrogène sec, de WO_{3-x} obtenu en régime lent, s'effectue suivant le schéma : $WO_{3-x} \rightarrow WO_{2,90} \rightarrow \beta\text{-W} \rightarrow \alpha\text{-W}$, c'est-à-dire par passage direct du β-oxyde à β-W.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) L. C. Dufour et P. Barret, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 948.
(2) W. L. Wanmaker, M. L. Verheijke, W. Parchen et H. L. Spier, *Philips Res. Repts*, 13, 1958, p. 149; 14, 1959, p. 201.
(3) A. J. Hegedus, T. Millner, J. Neugebauer et K. Sasvari, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 281, 1955, p. 64; 289, 1957, p. 288; 293, 1958, p. 241.
(4) M. G. Charlton, *Nature*, 169, 1952, p. 109; 174, 1954, p. 703.
(5) L. G. Austin, *Ind. Engng. Chem.*, 53, 1961, p. 659.
(6) G. G. Mannella et J. O. Hougen, *Ind. Engng. Chem.*, 49, 1957, p. 893.
(7) J. O. Hougen, R. R. Reeves et G. G. Mannella, *Ind. Engng. Chem.*, 48, 1956, p. 318.
(8) P. Barret et L. Bonnetain, *Bull. Soc. Chim. France*, mars 1961, p. 576.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 2, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude du mécanisme d'oxydation du monosulfure de nickel* NiS. Note (*) de Mme **Denise Delafosse** et MM. **Jean-Claude Colson** et **Pierre Barret**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le mécanisme d'oxydation de NiS entre 350 et 450°C sous 80 mmHg d'oxygène paraît dépendre des conditions expérimentales et notamment de la pression partielle de SO_2. Lorsque celle-ci est supérieure à 2 mmHg à 350°, la réaction est orientée vers la formation de $NiSO_4$. Pour une pression inférieure, la réaction évolue vers NiO avec les phases intermédiaires $NiSO_4$, Ni_3S_2, NiS_2.

Dans une Note précédente [1] relative à l'oxydation de Ni_3S_2, nous avions confirmé que la courbe thermogravimétrique obtenue par oxydation de Ni_3S_2 en montée linéaire de température mettait en évidence un second stade réactionnel correspondant à l'oxydation de NiS. C'est le mécanisme de cette oxydation que nous nous proposons maintenant d'établir par une méthode analogue à celle que nous avons élaborée pour étudier le mécanisme d'oxydation de Ni_3S_2 [1].

Le graphique d'évolution des phases en fonction du temps que nous avons établi (*figure*) avec des couches de poudre suffisamment petites pour que la réaction s'établisse en « régime chimique » [2] entre 350 et 450°C sous une pression d'oxygène constante de 80 mm Hg comporte la courbe globale (A) de variation de masse de l'échantillon et les courbes (B, C, D, E, F) d'évolution des phases solides apparaissant et disparaissant [3] établies par analyse aux rayons X des échantillons prélevés aux instants $t_1, t_2, \ldots, t_i, \ldots$.

L'analyse chimique de ces échantillons et le dosage de SO_2 piégé viennent compléter les données. Il convient en effet, de préciser que les produits gazeux de la réaction (SO_2) sont condensés dans un piège à air liquide et que pour ne pas laisser cette condensation dépendre uniquement de la diffusion de SO_2 dans l'oxygène, une circulation permanente de ce gaz est établie sous la pression indiquée.

En se reportant à ce graphique on constate que la réaction faite dans ces conditions, évolue vers la phase finale NiO (F) avec une diminution progressive de la masse de l'échantillon solide initial. Mais la transformation met en jeu les autres phases solides : $NiSO_4$ (E) NiS_2 (D) et Ni_3S_2 (C). Les proportions relatives de $NiSO_4$ et de NiS_2 restent faibles, tandis que celles relativement importantes de Ni_3S_2 passent par un maximum puis décroissent en même temps que la quantité de NiO croît.

Mais certaines modifications des conditions expérimentales ont les conséquences suivantes :

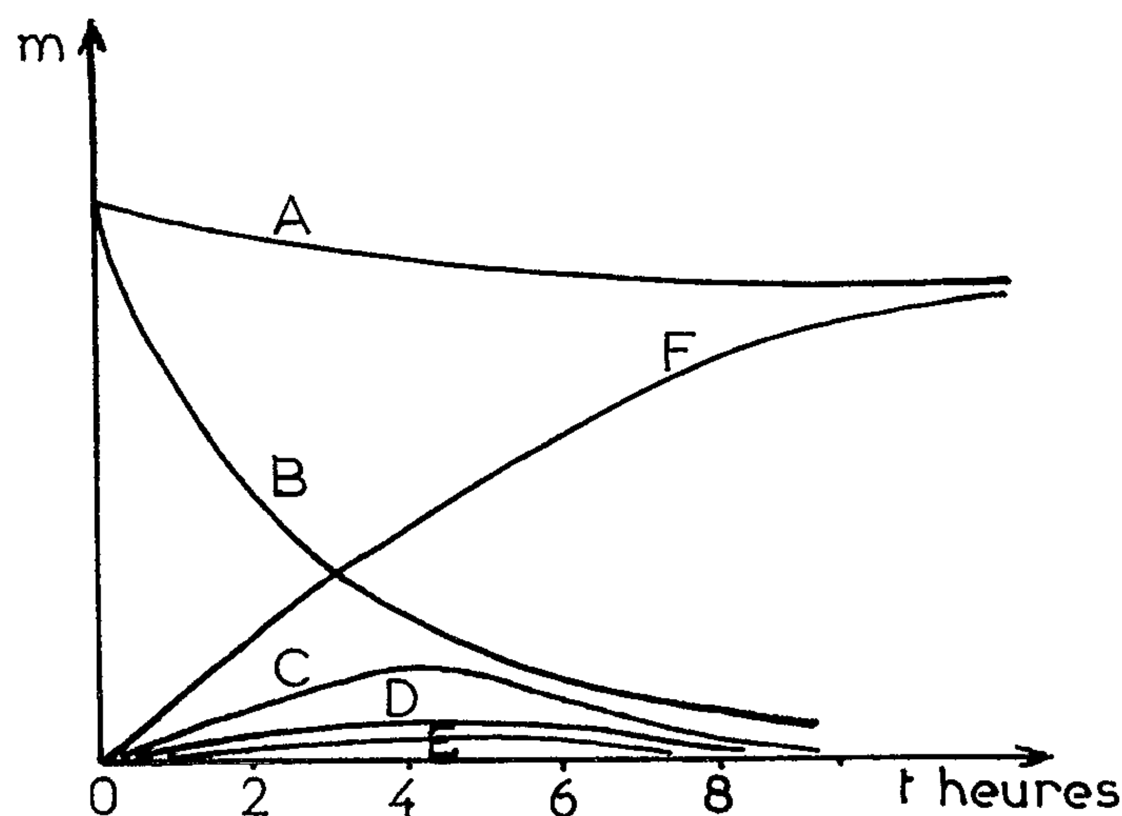
a. Si, à la même température (350°) et sous la même pression d'oxygène, on supprime le balayage de l'oxygène en laissant SO_2 se condenser dans le piège à air liquide par diffusion, on constate que la réaction ne se développe plus d'une façon homogène dans tout l'échantillon. Après un abaissement de la masse, celle-ci accuse une très lente remontée. L'analyse des taches

où la réaction s'est développée rapidement donne NiO, Ni_3S_2 et des traces de NiS_2; le lent accroissement de masse correspond à la formation de $NiSO_4$ en dehors des taches.

b. Si l'on supprime à la fois le balayage d'oxygène et le piège à air liquide, on n'observe plus de taches, mais une lente évolution uniforme de l'échantillon vers $NiSO_4$ avec accroissement de masse. Il en est ainsi à plusieurs paliers de température jusqu'à 420° C environ.

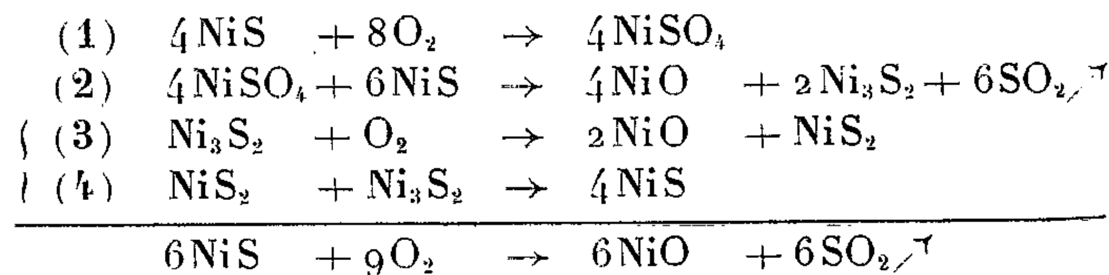
c. Dans les mêmes conditions qu'en *b* mais à plus haute température ($t > 420°$ C) on décèle de nouveau l'oxyde NiO en même temps que $NiSO_4$.

Nous proposons, pour interpréter ces expériences et en nous référant au graphique d'évolution des phases (*figure*), les mécanismes suivants :



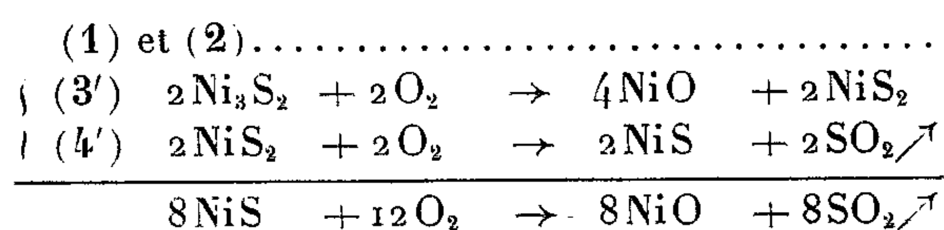
Variation de masse
en fonction du temps rapporté à une molécule de NiS : courbe A.
Évolution des différentes phases : B, Nis; C, Ni_3S_2; D, NiS_2; E, $NiSO_4$; F, NiO.

Dans le cas où l'élimination de SO_2 est assurée par circulation des gaz vers le piège à air liquide et où la seule phase finale est NiO :



$$\begin{array}{llllll}
(1) & 4NiS & +8O_2 & \rightarrow & 4NiSO_4 & \\
(2) & 4NiSO_4 & +6NiS & \rightarrow & 4NiO & +2Ni_3S_2+6SO_2\nearrow \\
\{(3) & Ni_3S_2 & +O_2 & \rightarrow & 2NiO & +NiS_2 \\
\{(4) & NiS_2 & +Ni_3S_2 & \rightarrow & 4NiS & \\
\hline
 & 6NiS & +9O_2 & \rightarrow & 6NiO & +6SO_2\nearrow
\end{array}$$

et concurremment :



$$\begin{array}{llllll}
(1) \text{ et } (2) \ldots & & & & & \\
\{(3') & 2Ni_3S_2 & +2O_2 & \rightarrow & 4NiO & +2NiS_2 \\
\{(4') & 2NiS_2 & +2O_2 & \rightarrow & 2NiS & +2SO_2\nearrow \\
\hline
 & 8NiS & +12O_2 & \rightarrow & 8NiO & +8SO_2\nearrow
\end{array}$$

Dans les deux cas l'équation globale est $2\,NiS + 3\,O_2 \rightarrow 2\,NiO + 2\,SO_2 \nearrow$. Les stades 3 et 4 et 3′ et 4′ ($t > 280°$) correspondent aux mécanismes que nous avons proposés pour l'oxydation de Ni_3S_2 (1). Le stade 2 étudié dans le vide par Pannetier et Abegg (4) contribuerait donc à la disparition de $NiSO_4$ naissant. Toutefois, nous avons calculé qu'à 350° C cette réaction n'est possible dans le sens indiqué que si $P(SO_2) < 2$ mm Hg.

On comprend alors qu'en absence de balayage, la condensation de SO_2 n'assure que localement, dans les régions de grande perméabilité du lit (cas *a*) une pression inférieure à cette valeur. Ailleurs, le stade 2 est bloqué et la réaction n'évolue que vers $NiSO_4$. C'est ce qui se passe uniquement dans le cas *b* où la pression de SO_2 est partout supérieure à cette valeur.

A plus haute température, 420° par exemple, le stade 2 a une affinité positive, si $P(SO_2) < 25$ mm Hg, de sorte que même en absence de balayage, le stade 2 peut se faire et la réaction évoluer au moins partiellement vers NiO; l'oxydation de Ni_3S_2 intermédiaire devient trop rapide pour que ce stade puisse encore se déceler aux rayons X (cas *c*).

En résumé, il ressort de nos expériences que le mécanisme de l'oxydation de NiS dans la zone 350-450° et sous pression d'oxygène peu élevée est complexe et peut conduire au sulfate ou à l'oxyde, cette orientation paraissant conditionnée par l'élimination plus ou moins énergique de SO_2.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) D. Delafosse, J. C. Colson et P. Barret, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3210.
(2) P. Barret et L. Bonnetain, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 576.
(3) P. Barret et L. C. Dufour (sous presse).
(4) G. Pannetier et J. L. Abegg, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 305.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Dijon.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude d'un microdosage colorimétrique de l'acide periodique.* Note (*) de M. **Michel Guernet**, présentée par M. René Fabre.

L'acide periodique oxyde la 3.3'-diméthoxybenzidine (*o*-dianisidine) avec production de diverses substances colorées. Cette réaction en milieu convenablement tamponné et en présence d'alcools aliphatiques à courte chaîne permet un dosage colorimétrique de l'ion periodique pour des quantités comprises entre 0,1 et 1 μmole avec une précision de ± 3 %. Elle est utilisable en particulier pour le dosage de très faibles quantités de glucides par détermination de l'excès de réactif oxydant.

Les méthodes iodométriques classiques ne permettent pas le dosage de quantités très faibles d'acide periodique, si ce n'est par des techniques d'ultramicroanalyse. Ces microdosages ne sont réalisables que par spectrophotométrie dans l'ultra violet lointain ($\lambda = 222{,}5$ mμ) ([1]) ou par oscillopolarographie ([2]).

La détection de l'acide periodique, en particulier lors de la révélation des chromatogrammes de polyols suivant la technique de Cifonelli et Smith ([3]), utilise son pouvoir oxydant vis-à-vis d'amines aromatiques. La réalisation de ces réactions en phase liquide s'accompagne d'une évolution de la coloration au cours du temps, rendant impossible tout dosage colorimétrique.

Les essais effectués avec de très nombreuses amines aromatiques ont montré que l'*o*-dianisidine peut, dans des conditions très strictes, être utilisée à cette fin.

La stabilisation de la coloration est obtenue en utilisant un tampon de Michaelis modifié par l'adjonction de *n*-butanol et de *n*-propanol dans les proportions suivantes :

Diéthylmalonylurée sodique....................	10 g
Eau distillée..................................	1 000 ml
n-propanol..................................	130 »
n-butanol..................................	70 »

Après dissolution complète, cette solution est ajustée à pH 7,15 ± 0,10 à l'aide d'acide acétique redistillé dilué au demi dans l'eau bidistillée.

Le réactif colorant est obtenu en ajoutant à 100 ml de ce tampon une solution acétonique récente à 2,5 % d'*o*-dianisidine recristallisée.

Pendant l'affusion de ce réactif il est nécessaire d'agiter vigoureusement la phase aqueuse. Après repos de 30 mn à l'obscurité, le mélange est filtré rapidement et utilisé immédiatement.

La quantité d'acide periodique par prise d'essai doit être comprise entre 0,1 et 1 μmole. Le volume de cette prise d'essai est amené à 10 ml à l'aide d'eau bidistillée, puis à 50 ml avec le réactif colorant.

Après agitation et repos à l'obscurité, la lecture s'effectue entre 20 et 50 mn à l'aide d'un spectrophotomètre pour la longueur d'onde de 445 mμ.

en utilisant des cuves de 2 cm et en prenant comme solution de référence un mélange constitué par 10 ml d'eau bidistillée et 40 ml de réactif colorant.

Une courbe d'étalonnage est établie conjointement à partir d'une solution d'acide periodique de référence.

Dans les conditions opératoires décrites, l'acide iodique ne réagit pas si la quantité mise en réaction est inférieure à 75 μ moles par prise d'essai.

L'étude systématique de cette réaction a montré que :

1° Le pH du milieu doit obligatoirement se maintenir entre 7,05 et 7,25. Dans les cas où la solution à doser est particulièrement acide, il est nécessaire de procéder à une neutralisation préalable.

2° La présence de diéthylmalonylurée et d'acide acétique est indispensable.

3° Les concentrations respectives et la nature des alcools influent sur la stabilité et l'intensité de la coloration.

4° L'augmentation de la concentration en acétone diminue la stabilité et l'intensité de la coloration.

5° La concentration en *o*-dianisidine est limitée par sa solubilité. L'utilisation de concentrations plus faibles provoque une inflexion de la courbe représentative.

6° Pour des dosages témoins effectués sur des quantités d'oses et de polyols comprises entre 10 et 20 μ moles, les limites d'erreur restent toujours inférieures à 3 %.

7° Les composés formés au cours des oxydations periodiques des oses et des osides n'interfèrent pas.

La chromatographie circulaire sur papier a montré que la coloration était due à une substance unique qui migre comme le bis-(3.3'-diméthoxy-4-amino) azobiphényl préparé suivant la technique décrite par Aksnes et Sandberg [4].

Le point de fusion de cette substance, son spectre infrarouge (en pastille de bromure de potassium) et son spectre dans le visible (en solution alcoolique) sont en accord avec les caractères décrits par ces mêmes auteurs.

Cette méthode, par réduction des volumes de réactifs mis en jeu, est susceptible de doser 10^{-2} μ mole d'acide periodique.

(*) Séance du 14 mai 1962.

[1] G. O. Aspinall et R. J. Ferrier, *Chem. Ind.*, 1957, p. 1216.
[2] A. Berka et J. Dolezal, *Analyt. Chim. Acta*, 24, 1961, p. 476.
[3] J. A. Cifonelli et F. Smith, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1132.
[4] G. Asknes et K. Sandberg, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 876.

(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

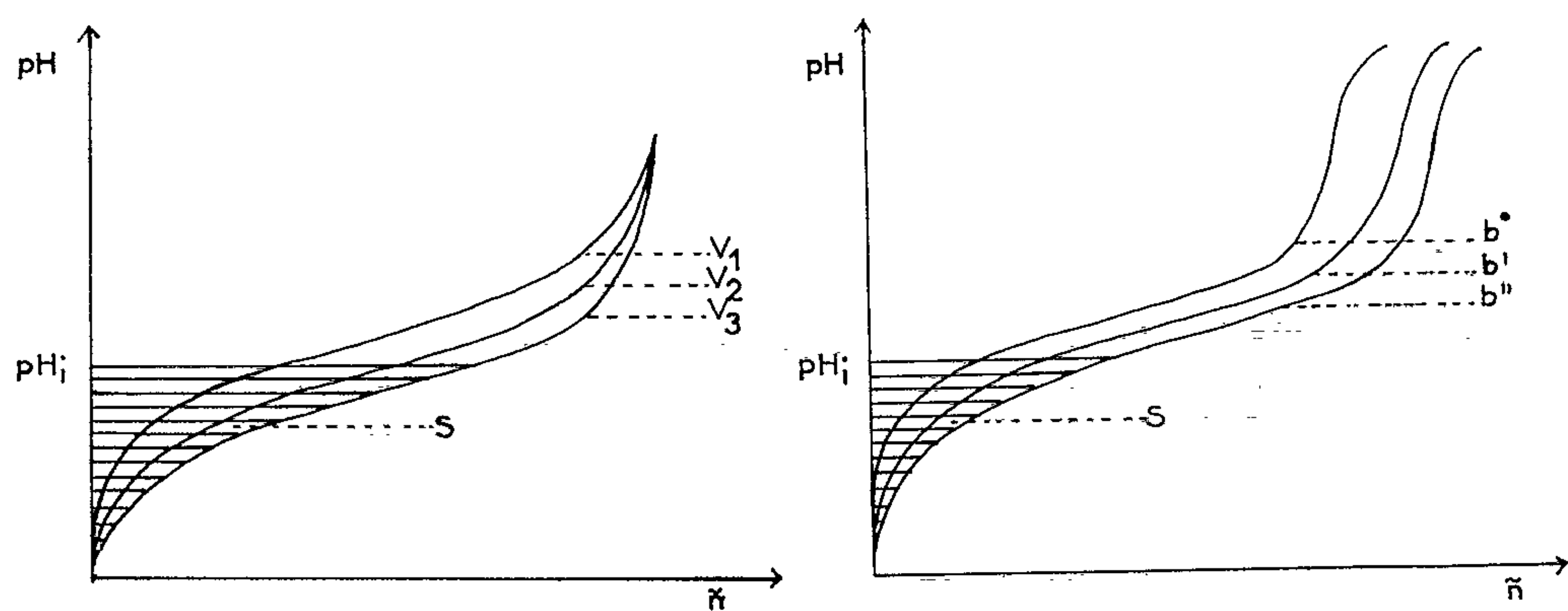
CHIMIE MINÉRALE. — *Composés du nickel et de la triéthanolamine.* Note (*) de Mme **Michelle Smith** et M. **Pierre Souchay**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude des complexes métalliques des aminoalcools se complique du fait que certains d'entre eux sont condensés (polynucléaires) et que, outre l'aminoalcool, les ions OH^- interviennent dans la constitution. L'emploi de la « surface potentiométrique » (1) permet de résoudre le cas délicat Ni^{++}-triéthanolamine où l'on ne dispose pas d'électrode indicatrice de Ni^{++}.

Contrairement aux complexes d'aminoacides et acides-alcools avec les ions métalliques, ceux d'aminoalcools ont été peu étudiés de façon précise. Dans le but de combler cette lacune, une étude sur les composés Cu^{++}-triéthanolamine a été entreprise (2). Nous envisageons ici le cas du nickel, assez différent (3). Comme l'activité des ions Ni^{++} n'est pas mesurable par potentiel d'électrode, nous appliquons la méthode de la surface potentiométrique précédemment décrite (1). Soient a ions-g TH^+ (4), b. ions-g Ni^{++} présents dans le volume V de solution, qu'on titre par de la soude et soit $\tilde{n}$ le nombre d'ions-grammes OH^- entrés en réaction (5). On appelle « surface potentiométrique réduite » S en un point de la courbe $pH = f(\tilde{n})$ la surface hachurée (*fig.*) et l'on montre que

$$S = a \log \frac{(TH^+)}{(TH^+)_0} + b \log \frac{(Ni^{++})}{(Ni^{++})_0} + 0{,}43(N_0 - N). \tag{1}$$

où N désigne le nombre total de particules en ce point (T, TH^+, Ni^{++} et complexes Q en solution).



Pour $\tilde{n} = 0$, $(TH^+)_0 = a/V$, $(Ni^{++})_0 = b/V$, $N_0 = a + b$, car il n'y a pas de complexe formé.

On démontre, de plus, que

$$N_0 - N = \frac{\partial S}{\partial \log V} \quad \text{à } b \text{ constant}, \tag{2}$$

$$\log \frac{(Ni^{++})}{(Ni^{++})_0} = \frac{\partial S}{\partial b} \quad \text{à V constant}. \tag{3}$$

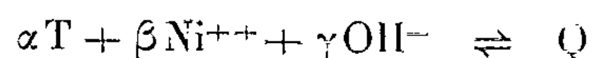
On est ainsi amené à faire le titrage par NaOH de a ions-g $TH^+ + b^0$, b', b'', ...-ions-g Ni^{++} dans le volume V, ce qui permet d'accéder à (Ni^{++}) à l'aide de (3), puis de a ions-g $TH^+ + b$ ions-g Ni^{++} aux dilutions V_1, V_2, V_3, ..., ce qui fournit N [relation (2)]. On peut enfin déduire (TH^+) par résolution de (1) et, par conséquent, (T) si la constante acidobasique de T a été évaluée.

Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous pour quelques pH. Les données initiales sont $a = 2$; $b = 0{,}97$; $V = 10, 25, 50$ l. (Pour le calcul de $\partial S/\partial b$ nous avons utilisé, en plus, $b = 0{,}78, 0{,}39, 0{,}195$.

pH.	V.	$\tilde{n}$.	S.	$\frac{\partial S}{\partial \log V}$.	$\frac{\partial S}{\partial b}$.	TH⁻ comp.	Ni⁺⁺ comp.	OH⁻ comp.	ΣQ.	$pK_{4,4,6}$.	$pK_{2,2,2}$.	$pK_{1,1,0}$.
9,91...	10	3,40	−7,38	1,71	−4,2	0,98	0,97	2,40	0,24	47,79	–	–
	25	3,38	−6,69	1,71	−3,47	0,98	0,97	2,38	0,24	47,67	–	–
	50	3,37	−6,23	1,67	−3,03	0,945	0,97	2,33	0,24	47,83	–	–
9,14...	10	3,10	−4,86	1,64	−3,06	1,01	0,97	2,21	0,34	47,82	18,26	–
	25	3,045	−4,19	1,63	−2,35	1,01	0,965	2,16	0,35	47,75	18,08	–
	50	2,95	−3,77	1,53	−1,94	0,955	0,96	2,01	0,385	47,95	18,24	–
8,37...	10	2,10	−2,81	1,27	−2,02	0,995	0,96	1,495	0,685	–	18,21	2,87
	25	1,79	−2,29	1,08	−1,43	0,96	0,935	1,16	0,81	–	17,84	2,88
	50	1,62	−1,98	0,97	−1,11	0,905	0,895	0,96	0,83	–	17,80	2,89
7,05...	10	0,92	−1,047	0,91	−0,90	0,88	0,85	0,845	0,83	–	–	2,95
	25	0,79	−0,72	0,70	−0,60	0,70	0,727	0,70	0,73	–	–	2,93
	50	0,67	−0,54	0,62	−0,46	0,605	0,635	0,575	0,62	–	–	2,98
4,90..	10	0,10	−0,055	0,105	−0,055	0,105	0,118	0,100	0,117	–	–	3,04
	25	0,048	−0,02	0,07	−0,026	0,05	0,06	0,045	0,042	–	–	2,98

TH^+ complexé est égal à $a - V[(TH^+) + (T)]$ (colonne 7);
Ni^{++} complexé $= b - V(Ni^{++})$ (colonne 8);
OH^- complexé $= \tilde{n} - V(T)$ (colonne 9);
$\Sigma Q = N - V[(TH^+) + (T) + (Ni^{++})]$ (colonne 10).

Les composés, qui se forment suivant des réactions du type :



$$\alpha T + \beta Ni^{++} + \gamma OH^- \rightleftharpoons Q$$

sont notés $Q_{\alpha,\beta,\gamma}$ pour rappeler les coefficients de réaction.

— A pH 9,91 (pH voisin du point d'équivalence présenté par toutes les courbes de titrage pour une addition de soude telle que $[\tilde{n} - (TH^+)_0/(Ni^{++})_0] = 1{,}5$), les rapports des quantités complexées sont des nombres entiers :

$$\frac{TH^+ \text{ comp.}}{Ni^{++} \text{ comp.}} \neq 1 \qquad \frac{Ni^{++} \text{ comp.}}{\Sigma Q} \neq 4, \qquad \frac{OH^- \text{ comp.}}{Ni^{++} \text{ comp.}} \neq 2{,}5.$$

Cela correspond à un complexe unique.



$$(TH)_4Ni_4(OH)_{10}^{++} \quad \text{ou} \quad [T_4Ni_4(OH)_6]^{++} \quad \text{soit} \quad Q_{4,4,6}.$$

— A pH $\neq$ 9, les rapports deviennent fractionnaires : il y a superposition de plusieurs composés. Après élimination (à l'aide de la constante de

dissociation $K_{4,4,6}$) des quantités complexées revenant à $Q_{4,4,6}$ nous trouvons

$$\frac{TH^{+}\ \text{comp.}}{Ni^{++}\ \text{comp.}} \# 1, \qquad \frac{Ni^{++}\ \text{comp.}}{\Sigma Q} \# 2, \qquad \frac{OH\ \text{comp.}}{Ni^{++}\ \text{comp.}} \# 2,$$

ce qui traduit la présence de $[T_2Ni_2(OH)_2]^{++}$, soit $Q_{2,2,2}$.

— A pH voisin de 8, il y a coexistence de $Q_{2,2,2}$ et d'une nouvelle espèce $[TNi]^{++}$, ou $Q_{1,1,0}$ lequel existe seul en dessous de pH ~ 7, et qui est le complexe normal.

Ces trois complexes de constantes de dissociation respectives : $10^{-47,75}$, $10^{-18,2}$ et $10^{-2,95}$ ont été également mis en évidence par des mesures conductimétriques, cryoscopiques et spectrophotométriques (méthode des variations continues).

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) J. LEFEBVRE, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 553.

(2) M. GIBAUD-SMITH, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1930.

(3) Travaux antérieurs : G. JESSOP, *Nature*, 158, 1946, p. 59; R. C. SUBRAHMANYA, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 38 A, 1956, p. 245; C. E. DELCHAMPS, 131st *Meeting Amer. Chem. Soc.*, Miami, 1957.

(4) Nous représentons la triéthanolamine par T et par TH^{+}, le sel correspondant de triéthanolammonium.

(5) On opère à force ionique constante; les ( ) désignent les concentrations).

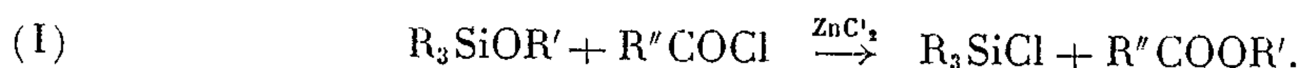
(*Laboratoire d'Enseignement de Chimie, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la scission de la liaison* Sn—O—C *dans les monoalcoxytrialcoylétains.* Note (*) de MM. **Jacques Valade** et **Michel Pereyre**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les monoalcoxytrialcoylétains réagissent avec les chlorures d'acides, les anhydrides d'acides, les acides et les esters organiques. Les anhydrides d'acides et les acides conduisent aux acyloxytrialcoylétains. L'action des esters provoque une transalcoxylation particulièrement intéressante pour l'obtention d'alcoxytrialcoylétains.

Dans le cadre de recherches entreprises sur les composés organiques de l'étain, nous avons été amenés à étudier le comportement de la liaison Sn—O—C vis-à-vis d'un certain nombre de réactifs.

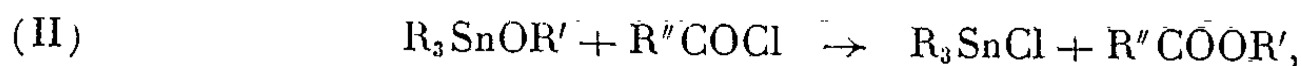
Les résultats obtenus en série organosilicique à propos des alcoxysilanes nous ont guidés dans cette étude [1]. En particulier, il faut rappeler que les alcoxysilanes réagissent en présence de catalyseurs, tels $ZnCl_2$, avec les chlorures et les anhydrides d'acides; par exemple :



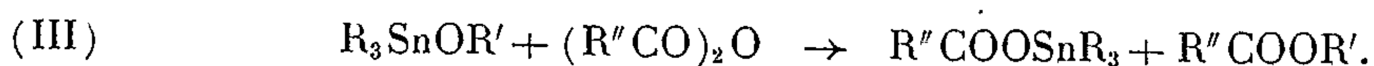
$$\text{(I)}\qquad R_3SiOR' + R''COCl \xrightarrow{ZnCl_2} R_3SiCl + R''COOR'.$$

Nous avons envisagé le même type de réaction pour les composés organiques de l'étain et comparé le comportement des composés alcoxylés des deux séries.

Les chlorures et les anhydrides d'acides utilisés en quantité équimoléculaire réagissent facilement, en l'absence de tout catalyseur, sur les alcoxytrialcoylétains, suivant



$$\text{(II)}\qquad R_3SnOR' + R''COCl \rightarrow R_3SnCl + R''COOR',$$



$$\text{(III)}\qquad R_3SnOR' + (R''CO)_2O \rightarrow R''COOSnR_3 + R''COOR'.$$

Dans le cas de la réaction (II) la scission est, comme on pouvait s'y attendre, univoque.

Ainsi le méthoxytributylétain, préparé à partir du chlorure de tributylétain et du méthylate de sodium ($\acute{E}_2$ 117°; n_D^{20} 1,4738; d_4^{20} 1,1294; R. M. calculé pour $C_{13}H_{30}OSn$, 79,57; trouvé, 79,77; Sn % calculé pour $C_{13}H_{30}OSn$, 37,01; trouvé 37,31) réagit dès l'addition des réactifs, de façon exothermique, avec le chlorure d'acétyle et avec le chlorure de benzoyle et conduit au chlorure de tributylétain avec un rendement de l'ordre de 90 %.

Dans les mêmes conditions, les anhydrides d'acides réagissent suivant l'équation (III) et conduisent dans le cas du méthoxytributylétain à l'acétate de tributylétain (F 84°) si l'on utilise l'anhydride acétique, et au benzoate de tributylétain à partir de l'anhydride benzoïque, avec des rendements analogues.

Avec les acides organiques on observe une scission immédiate, avec dégagement de chaleur, des alcoxytrialcoylétains suivant l'équation (IV) :



$$\text{(IV)} \qquad R_3SnOR' + R''COOH \rightarrow R''COOSnR_3 + R'OH.$$

Le méthoxytributylétain, par exemple, traité par l'acide acétique, conduit à l'acétate de tributylétain (Rdt 86 %) et par l'acide propionique, avec un rendement de 93 %, au propionate de tributylétain [F 68°; Sn % calculé pour $C_{15}H_{32}O_2Sn$, 32,73; trouvé, 32,93; M. calculé pour $C_{15}H_{32}O_2Sn$, 362,7; trouvé (cryométrie), 356].

L'acide benzoïque réagit dans les mêmes conditions et permet d'isoler (Rdt 85 %) le benzoate de tributylétain ($É_1$ 166-168°; n_D^{20} 1,5157; d_4^{20} 1,1926; R. M. calculé pour $C_{19}H_{32}O_2Sn$, 103,96; trouvé, 103,96; Sn % calculé pour $C_{19}H_{32}O_2Sn$, 28,90; trouvé, 28,96).

Nous avons étudié enfin l'action des esters organiques qui peut se schématiser par l'équation (V) :



$$\text{(V)} \qquad R_3SnOR' + RCOOR'' \rightarrow R_3SnOR'' + RCOOR'.$$

Pour obtenir le déplacement du groupement alcoxyle —OR' lié à l'étain au cours de ce que l'on peut considérer comme une réaction de transalcoxylation, il suffit d'utiliser un ester RCOOR'' dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'ester RCOOR' qui est séparé par distillation au cours de la réaction (V).

L'expérience montre cependant, dans le cas où un faible écart de point d'ébullition existe entre l'ester initial et l'ester formé, que la réaction est extrêmement lente même si l'on emploie un excès d'ester. Ce résultat paraît en faveur de l'existence d'une réaction équilibrée. Dans le cas favorable où l'écart des points d'ébullition des deux esters est grand, des quantités stœchiométriques permettent une réaction univoque.

C'est ainsi que le méthoxytributylétain traité par l'acétate de phényle conduit avec un rendement de 85 % au phénoxytributylétain ($É_1$ 152°; n_D^{20} 1,5171; d_4^{20} 1,1666; R. M. calculé pour $C_{18}H_{32}OSn$, 99,33; trouvé, 99,26; Sn % calculé pour $C_{18}H_{32}OSn$, 31,16; trouvé, 30,88), tandis que le benzoate de phényle y conduit avec un rendement du même ordre.

De la même manière l'acétate de cyclohexyle a permis de synthétiser le cyclohexoxytributylétain avec 76 % de rendement ($É_{0,7}$ 139-140°; n_D^{20} 1,4842; d_4^{20} 1,1120; R. M. calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$, 100,59; trouvé, 100,11; Sn % calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$, 30,51; trouvé, 30,11). La structure de ce produit est confirmée par comparaison avec un échantillon obtenu par une autre voie (2).

Enfin l'acétate de butyle réagit pour donner le butoxytributylétain avec un rendement de 75 % ($É_{1,4}$ 137-138°; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 1,0189; R. M. calculé pour $C_{16}H_{36}OSn$, 93,46; trouvé, 93,36; Sn % calculé pour $C_{16}H_{36}OSn$ 32,73; trouvé, 32,83).

Ces résultats confirment la grande réactivité de la liaison Sn—O—C par rapport à la liaison Si—O—C.

Mise à part l'étude de la structure des alcoxyétains qui est rendue possible par celle des produits de scission, les réactions (III) et (IV) constituent des méthodes d'obtention des acyloxyétains.

La réaction (V) permet une synthèse facile des alcoxyétains.

En résumé, les scissions d'alcoxytrialcoylétains envisagées peuvent être considérées sous le double aspect analytique et préparatif.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) R. Calas et J. Valade, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1314; J. Valade, *Thèse Sciences physiques*, Bordeaux, 1960; J. Valade, R. Calas et J. C. Mileo, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1769; R. Calas, J. Valade et M. Biensan, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 212.

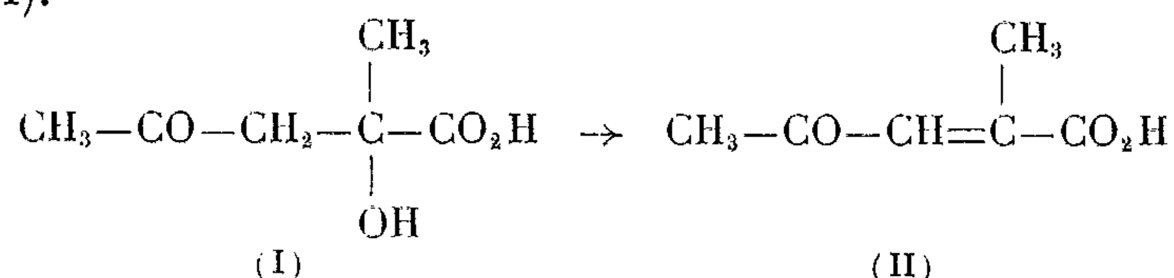
(2) R. Calas, J. Valade et J. C. Pommier, *Bull. Soc. Chim.*, 1962 (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de l'acide pyruvique avec l'acétone. Préparation et propriétés de l'acide acétylméthacrylique.* Note (*) de M. **Christian Armengaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Traité par des réactifs déshydratants, l'acide hydroxy-2 méthyl-2 lévulinique donne naissance à l'acide acétylméthacrylique. Ce dernier présente d'intéressantes possibilités de cyclisation : en pyridazone, en oxo-orthoxazine et en diméthylbutènolide.

L'acide hydroxy-2 méthyl-2 lévulinique (I) dont nous avons précisé le mode de préparation [(1), (2)] peut être déshydraté en acide acétylméthacrylique (II).

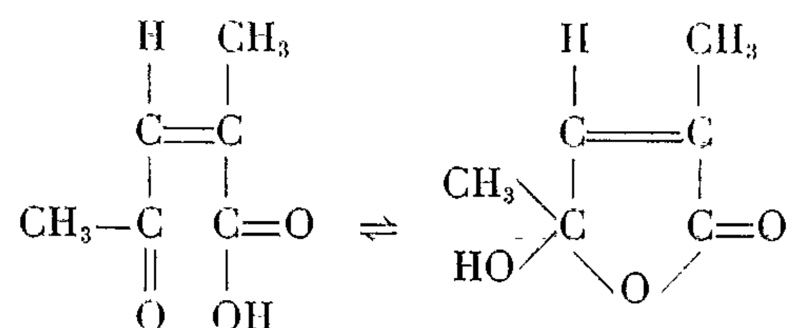


Le rendement de la réaction atteint 75 % lorsqu'on emploie comme agent déshydratant l'acide chlorhydrique en milieu acétique et à chaud.

L'acide acétylméthacrylique se présente sous forme de cristaux blancs, fondant à 102°, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, solubles à chaud dans le benzène, insolubles dans l'éther de pétrole. Le poids moléculaire déterminé par acidimétrie est 127,5; théorie 128. Analyse : acide méthyl-2 céto-4 pentène-2 oïque (II), $C_6H_8O_3$, calculé %, C 56,3; H 6,25; trouvé %, C 56,2; H 6,15.

Cet acide a été cité à plusieurs reprises déjà dans la littérature [(3) à (6)] et peut exister sous les deux formes cis et trans. Jones, Shen et Whiting (6) avaient observé les points de fusion suivants : acide trans F 96-97°, acide cis F 100-101°, mélange des deux formes F 68-78°.

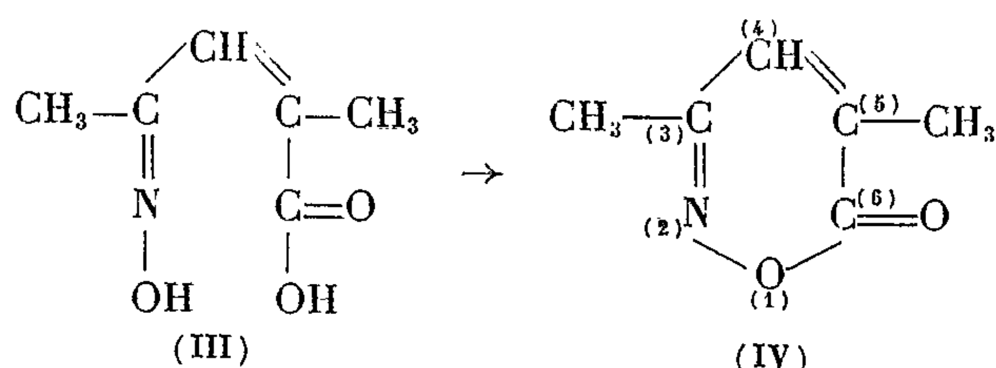
Notre produit serait donc l'isomère cis. Une preuve supplémentaire en faveur de cette structure nous a été fournie par l'étude du spectre infrarouge (7). Ce dernier montre en effet une forte bande d'absorption à 1780 cm^{-1}, caractéristique d'un cycle lactonique, ce qui permet de penser que l'acide existe en équilibre entre une forme acide γ-cétonique et une forme hydroxylactonique [tautomérie chaîne-cycle (8) à (11)]. Or une telle possibilité ne peut se manifester qu'avec le dérivé cis.



La dégradation par l'iode en milieu alcalin avec libération d'iodoforme est quantitative, elle confirme la présence du groupement méthylcétone

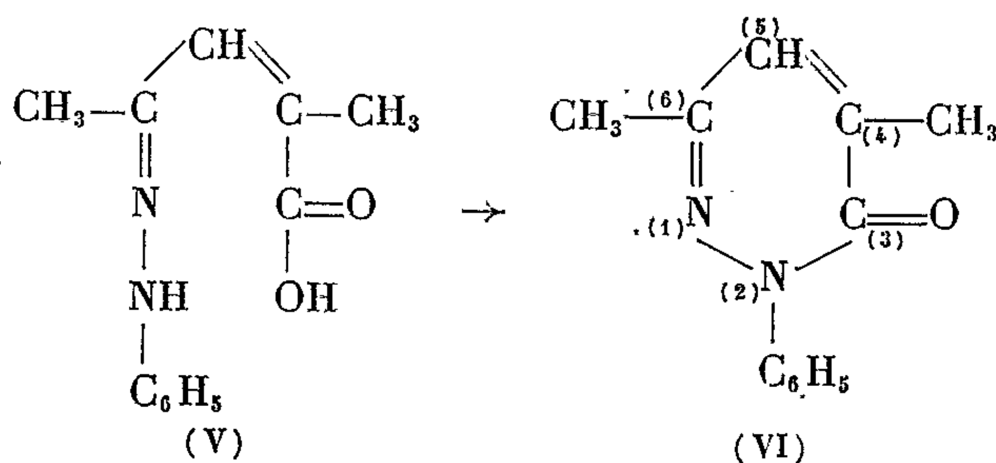
dans l'acide (II) dont elle permet ainsi le dosage (P. M. trouvé 124; calculé, 128).

L'acide acétylméthacrylique traité par de l'hydroxylamine donne naissance à un composé azoté neutre F 104° soluble à chaud dans les solutions alcalines; l'analyse correspond à la structure d'une diméthyl-3.5 oxo-6 orthooxazine (IV) provenant de la cyclisation de l'oxime (III) préalablement formée.



Analyse : (IV), $C_6H_7NO_2$, calculé %, N 11,20; trouvé %, 11,21; P. M. déterminé par alcalimétrie à chaud et titrage de l'alcali en excès, 124; théorie, 125.

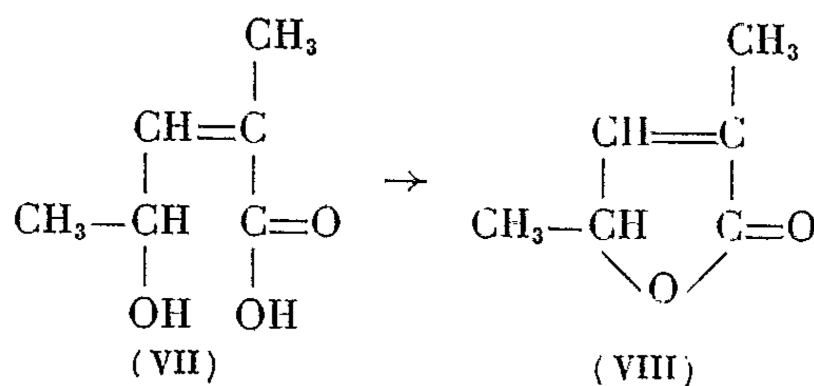
D'une manière analogue l'action de la phénylhydrazine est plus poussée, puisque la phénylhydrazone (V) attendue se cyclise spontanément en pyridazone correspondante (VI).



Analyse : diméthyl-4.6 phényl-2 pyridazone-3 (VI); F 136°; calculé %, N 14,0; trouvé %, N 14,1.

La dinitro-2.4 phénylhydrazine par contre réagit normalement. On obtient des cristaux orangés de dinitro-2.4 phénylhydrazone encore acide. Analyse : $C_{12}H_{12}N_4H_6$; F 192°; calculé %, N 18,19; trouvé %, N 18,13.

La réduction du groupement carbonyle du cétoacide éthylénique (II) est facile en milieu aqueux tamponné. Elle conduit à l'acide γ-hydroxylé (VII) qui se cyclise en diméthyl-2.4 butène-2 olide (VIII) au cours de sa distillation.



Liquide neutre incolore, mobile, présentant une odeur formolée, E_{11} 91-92°; d_4^{22} 1,054; $n_D^{22,3}$ 1,4532; R. M. calculée 28,91; trouvée 28,86; P. M. déterminé acidimétriquement (par dosage en retour) 112,6; théorie 112. Analyse : (VIII), $C_6H_8O_2$; ce produit est très peu stable et donne des résultats inconstants; calculé %, C 64,3; H 7,14; trouvé %, C 61,4 et 63,0; H 7,36 et 9,35.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) C. ARMENGAUD, *Thèse Doctorat Pharmacie*, Strasbourg, 1961.

(2) C. ARMENGAUD, C. G. WERMUTH et J. SCHREIBER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1281.

(3) T. AJELLO et S. CUSMANO, *Gazz. Chim. Ital.*, 70, 1940, p. 512.

(4) A. ELCE, R. H. HALL et K. H. W. TUERCK, Brit. Pat. n° 585.527, 10 novembre 1947 (The Distillers Co Ltd); cf. *C. A.* 41, 1947, p. 4166i.

(5) R. A. BAXTER, W. L. NORRIS et D. S. NORRIS, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 8.

(6) E. R. H. JONES, T. Y. SHEN et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 48.

(7) Les spectres infrarouges ont été réalisés dans le laboratoire de M. le Professeur Ourisson.

(8) G. W. WHELAND, *Advanced Organic Chemistry*, 3e éd., J. Wiley and Sons, New York, 1960, p. 728.

(9) E. N. E. HELLSTRÖM, *Kgl. Lantbruks Högskol. Ann.*, 23, 1957, p. 519.

(10) N. HELLSTROM et S. GRONOWITZ, *Kgl. Lantbruks Högskol. Ann.*, 25, 1959, p. 363.

(11) P. KEHAYOFF et P. CORDIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1590.

(*Faculté de Pharmacie*, 2, *rue Saint-Georges, Strasbourg*.)

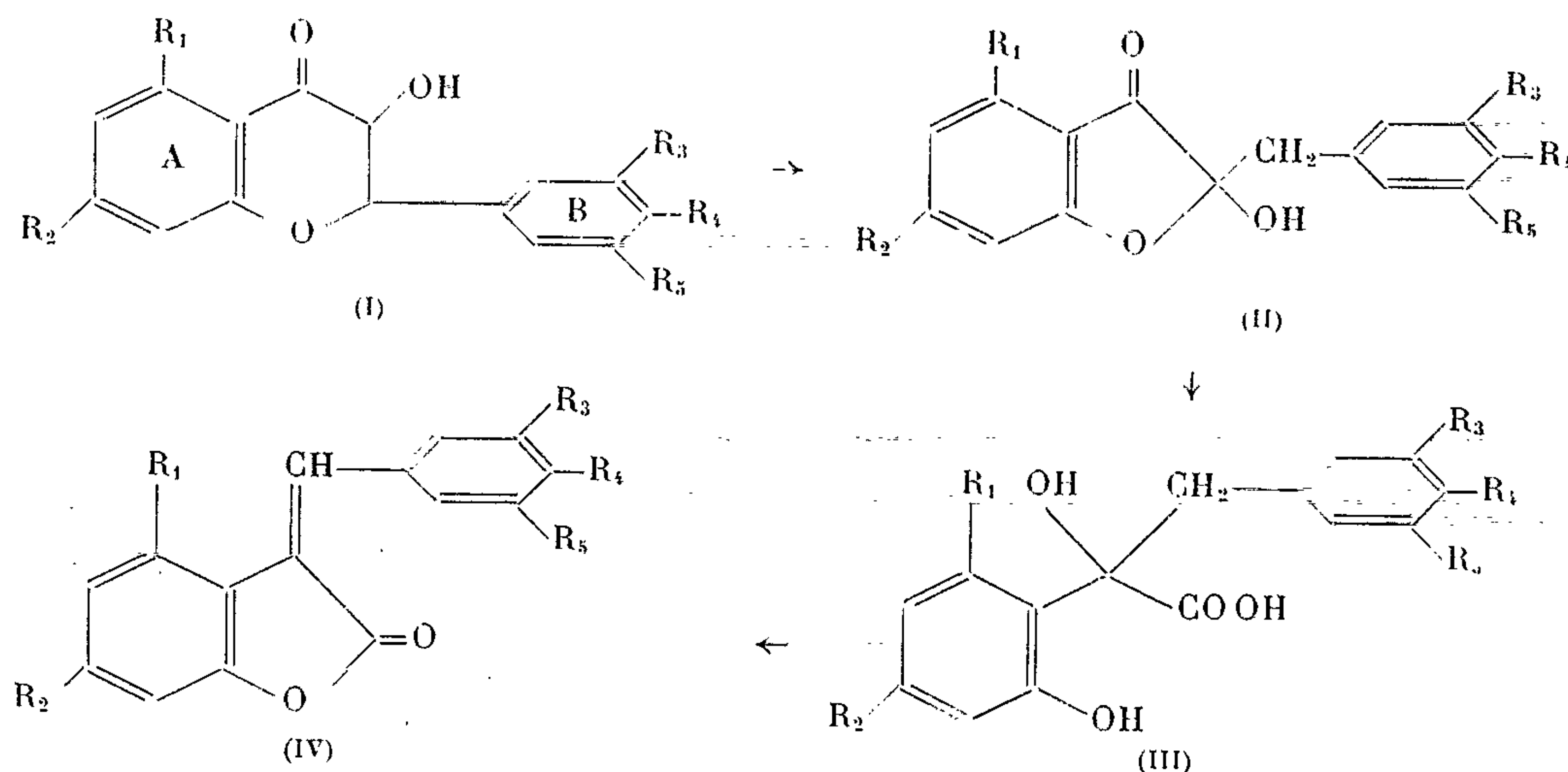
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouvel exemple de la transposition alcaline des hydroxy-3 flavanones.* Note (*) de M. **Jean Chopin** et Mlle **Marie-Louise Bouillant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le traitement par la potasse du triméthoxy-4'.5.7 flavanonol

$(I,\ R_1 = R_2 = R_4 = OCH_3,\ R_3 = R_5 = H)$

conduit à l'hydroxy-2 benzyl-2 triméthoxy-4.4'.6 coumaranone-3 (II) par un chauffage de 3 mn à 100° en milieu alcoolique, et à la benzal-3 triméthoxy-4.4'.6 coumaranone-2 (IV) par un chauffage de 15 mn à 100°. Ce comportement est donc semblable à celui de la pentaméthylampélopsine et différent de ceux de la diméthylpinobanksine et de la tétraméthyltaxifoline.

L'étude de la transposition alcaline des hydroxy-3 flavanones (I) a été jusqu'à présent effectuée essentiellement sur des dérivés méthylés des produits naturels, et elle a permis de mettre en évidence un comportement variable de ces substances suivant leur mode de substitution sur les noyaux benzéniques A et B.



En effet, Oyamada [1] et Molho et Chadenson [2] ont montré respectivement que la triméthylfustine $(I,\ R_1 = R_3 = H,\ R_2 = R_4 = R_5 = OCH_3)$ et la tétraméthyldihydrorobinétine $(I,\ R_1 = H,\ R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = OCH_3)$, dérivées d'un noyau A de type résorcinol, sont directement transformées par chauffage en milieu alcalin en un mélange des flavonols correspondants et des α-hydroxyacides (III), aisément convertibles en benzal-3 coumaranones-2 (IV) et résultant de la transposition benzilique de l'α-dicétone d'ouverture de l'hétérocycle oxygéné de (I).

Par contre, dans le cas des hydroxy-3 flavanones dérivées d'un noyau A de type phloroglucinol, la diméthylpinobanksine $(I,\ R_1 = R_2 = OCH_3,$

$R_3 = R_4 = R_5 = H$) et la tétraméthyltaxifoline (I, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = OCH_3$, $R_5 = H$), placées dans les mêmes conditions, conduisent seulement aux flavonols et aux benzyl-2 hydroxy-2 coumaranones-3 (II), correspondant à l'hémicétalisation de l'α-dicétone d'ouverture de (I), comme l'ont montré respectivement Gripenberg [3] et Hergert, Coad et Logan [4]. Ce n'est que par un chauffage prolongé pendant 1 h que la benzal-3 coumaranone-2 (IV) se forme à partir de la tétraméthyltaxifoline ou de l'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranone-3 (II) correspondante [5].

Cependant, Kotake et Kubota [6] avaient auparavant observé que si la pentaméthylampélopsine (I, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = OCH_3$), appartenant à la même série, conduisait bien par traitement alcalin très bref (3mn) à l'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranone-3 (II), un chauffage de 15 mn suffisait à la transformer en benzal-3 coumaranone-2 (IV), comme les dérivés du type résorcylique.

Ajoutons enfin que Enebäck et Gripenberg [7] ont montré que l'hydroxy-3 flavanone non substituée (I, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$) donne par traitement alcalin un mélange de flavonol et d'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranone-3 (II).

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement en milieu alcalin du triméthoxy-4'.5.7 flavanonol (I, $R_1 = R_2 = R_4 = OCH_3$, $R_3 = R_5 = H$) que nous avons préparé à partir de la sakuranétine (dihydroxy-4'.5 méthoxy-7 flavanone) extraite du merisier [8], par hydroxylation à l'eau oxygénée alcaline suivant Guider, Simpson et Thomas [9] et méthylation du flavanonol obtenu par deux moles de sulfate de méthyle dans l'acétone en présence de K_2CO_3.

Lorsque le triméthoxy-4'.5.7 flavanonol (80 mg) est dissous dans 3 ml d'éthanol, additionné de 2 ml de KOH 2 N et porté au bain-marie bouillant pendant 15 mn, on obtient après acidification et extraction par l'éther deux fractions :

1° une fraction soluble dans le bicarbonate de sodium à 5 %, qui donne, après traitement habituel et évaporation de la solution éthérée, des cristaux presque incolores, F 120-125°, λ_{max} 275 mμ, coloration bleu vert intense avec $FeCl_3$ alcoolique, correspondant donc vraisemblablement à l'hydroxyacide (III). Par simple recristallisation dans le méthanol, on obtient 43 mg (56 %) de cristaux tout différents, jaune vif, F 163-165°, λ_{max} 260 et 398 mμ, dont le point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec la *benzal-3 triméthoxy-4.4'.6 coumaranone-2* (IV, $R_1 = R_2 = R_4 = OCH_3$, $R_3 = R_5 = H$) synthétisée par Molho et Coillard [10] par condensation de l'acide méthoxy-4 phénylpyruvique et du diméthylphloroglucinol en présence d'$AlCl_3$;

2° une fraction insoluble dans le bicarbonate, dont la recristallisation dans le méthanol, puis le benzène conduit à des cristaux incolores, F 162-163°, λ_{max} 289 mμ, dont le point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec l'*hydroxy-2 benzyl-2 triméthoxy-4.4'.6 coumaranone-3* (II, $R_1 = R_2 = R_4 = OCH_3$,

$R_3 = R_5 = H$) synthétisée suivant Kimura ([11]) par traitement acide à chaud de l'α-méthoxychalcone correspondante.

Toutefois, si l'on chauffe seulement 3 mn au bain-marie bouillant dans la potasse méthanolique à 10 %, la transposition du triméthoxy-4'.5.7 flavanonol ne donne que l'hydroxybenzylcoumaranone (II).

Il est à remarquer que celle-ci, traitée par la potasse alcoolique pendant 15 mn à 100° dans les mêmes conditions que le triméthoxy-4'.5.7 flavanonol, se transpose bien en benzalcoumaranone (IV) mais avec un rendement de 12 % seulement.

En conclusion, dans la série des flavanonols dérivés du phloroglucinol, le comportement en milieu alcalin du dérivé méthoxylé en 4' est beaucoup plus proche de celui du dérivé triméthoxylé en 3'-4'-5' que des dérivés non substitué et diméthoxylé en 3'-4'.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) *Ann. Chem.*, 538, 1939, p. 44.
(2) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 453.
(3) *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 1323.
(4) *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 304.
(5) C. Eneback et J. Gripenberg, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 220.
(6) *Ann. Chem.*, 544, 1940, p. 253.
(7) *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 866.
(8) C. Mentzer, H. Pacheco et A. Ville, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 1137.
(9) *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 170.
(10) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 78.
(11) *J. Pharm. Soc. Japan*, 57, 1937, p. 160.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les méthyl-4 α Δ^5-stérols.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia** et **Jean-Paul Lavaux**, présentée par M. Marcel Delépine.

On propose une méthode pour obtenir des méthyl-4 α Δ^5-stérols en huit étapes à partir de céto-3 Δ^4-stéroïdes. On a ainsi préparé le méthyl-4 α cholestérol et le méthyl-4 α prégnène-5 diol-3β, 20β_F à partir de la cholesténone et de la progestérone respectivement.

Deux Communications précédentes [(1), (2)] avaient porté sur l'introduction d'un groupement méthyle axial en position 4 β des stéroïdes. Depuis quelques années, on connaît quelques stéroïdes naturels qui portent un groupement méthyle équatorial en position 4 α (3). Nous présentons maintenant une méthode de synthèse de nouveaux méthyl-4 α Δ^5-stérols.

Le produit de départ est un céto-3 Δ^4-stéroïde à partir duquel on obtient le dérivé monométhylé (I) soit par la méthode de N. W. Atwater (4) soit par celle de D. N. Kirk et V. Petrow (5). Une réduction de la cétone (I) par l'hydrure de lithium et d'aluminium conduit au carbinol allylique (II). L'acétate correspondant (III) est ensuite traité par un peracide pour donner principalement un époxyde-4 α, 5 α (IV).

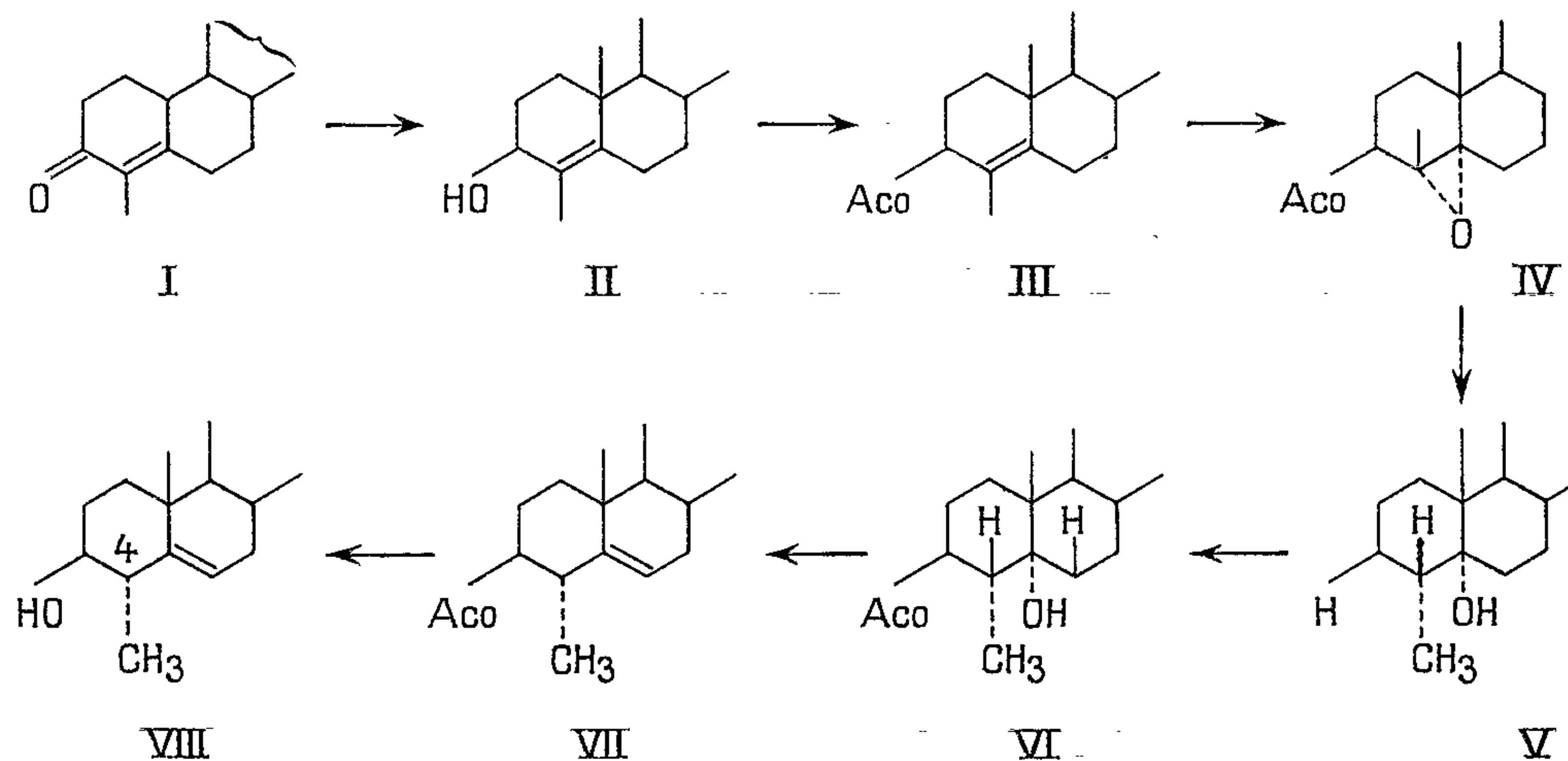


Fig. A.

Des publications récentes (6) avaient montré que certains acétates époxydes substitués étaient réduits par les hydrures mixtes en diols dont le groupe hydroxyle tertiaire était axial de même configuration que l'époxyde de départ et dont le carbone voisin de l'hydroxyle tertiaire subissait une inversion de configuration pour permettre au nouvel atome d'hydrogène d'être axial.

Ceci nous a amenés à réduire l'acétate époxyde (IV) par l'hydrure de lithium et d'aluminium, ce qui donne quantitativement un nouveau diol (V) dont le groupe méthyle devient équatorial à cause de l'introduction axiale

de l'hydrogène en position 4. Une acétylation sélective du diol donne facilement le monoacétate (VI). On pouvait ensuite se demander de quel côté irait une déshydratation par le chlorure de thionyle dans la pyridine. La présence de deux hydrogènes axiaux en 4 et en 6 autoriserait en effet la formation d'un Δ^4 ou d'un Δ^5-stéroïde. En fait, cette déshydratation donne un acétate éthylénique qui étant différent de (III) est le Δ^5-acétate (VII). Par saponification, on obtient enfin le méthyl-4 α Δ^5-stérol (VIII). Les spectres infrarouges appuient leur structure en raison de leurs absorptions à 795, 845 et 1055 cm^{-1} caractéristiques de Δ^5-stérols-3 β [7].

Le tableau suivant résume les constantes des produits obtenus dans les séries du 5 α-cholestane (*a*) et du 5 α-prégnane (*b*).

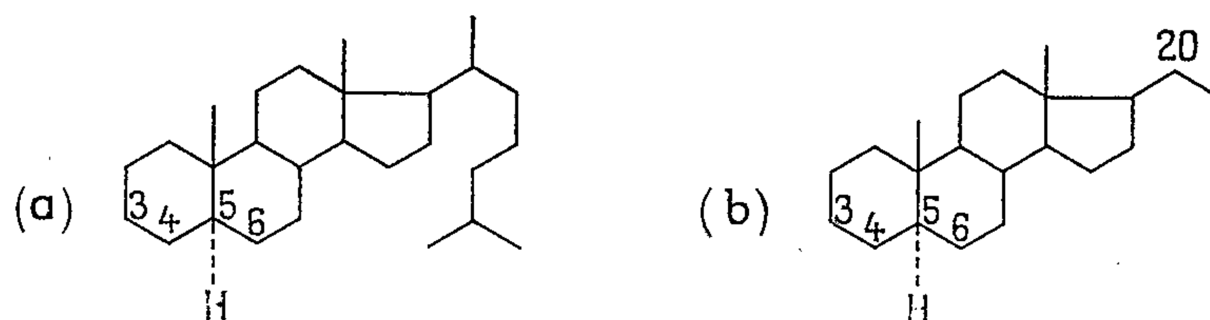


Fig. B.

	F (°C).	$[\alpha]_D$ (°).	Formule.	Analyse (%). C. Calc.	C. Tr.	H. Calc.	H. Tr.
Méthyl-4 hydroxy-3β cholestène-4..	152	+80	$C_{28}H_{48}O$	83,93	84,04	12,08	12,03
Méthyl-4 acétoxy-3β cholestène-4...	111	+45	$C_{30}H_{50}O_2$	81,39	81,17	11,38	11,28
Méthyl-4β acétoxy-3β époxy-4,5α (5α) cholestane	131	+80	$C_{30}H_{50}O_3$	78,55	78,78	10,99	10,77
Méthyl-4α acétoxy-3β époxy-4,5β (5β) cholestane...............	81	+14	$C_{30}H_{50}O_3$	78,55	78,67	10,99	10,94
Méthyl-4α (5α) cholestane triol-3β 4β, 5α.....................	202	+23	$C_{28}H_{50}O_3$	77,36	77,36	11,59	11,72
Méthyl-4α (5α) cholestane diol-3β, 5α.........................	171	+33	$C_{28}H_{50}O_2$	80,32	79,92	12,04	12,00
Méthyl-4α acétoxy-3β (5α) cholestanol-5α.....................	151	+48	$C_{30}H_{52}O_3$	78,20	77,83	11,38	11,21
Méthyl-4α acétoxy-3β cholestène-5.	103	− 2	$C_{30}H_{50}O_2$	81,39	81,26	11,38	11,27
Méthyl-4α hydroxy-3β cholestène-5.	163	+16	$C_{28}H_{48}O$	83,93	83,51	12,08	11,94
Méthyl-4 prégnène-4 diol-3β, 20β_F.	158	+43	$C_{22}H_{36}O_2$	79,46	79,35	10,92	10,96
Méthyl-4 diacétoxy-3β, 20β_F prégnène-4.....................	132	+72	$C_{26}H_{40}O_4$	74,96	75,07	9,68	9,45
Méthyl-4β époxy-4, 5α diacétoxy-3β, 20β_F (5α) prégnane...........	175	+78	$C_{26}H_{40}O_5$	72,19	72,21	9,32	9,13
Méthyl-4α (5α) prégnane triol-3β, 5α, 20β_F....................	208	+12	$C_{22}H_{38}O_3$	75,38	75,23	10,93	10,68
Méthyl-4α diacétoxy-3β, 20β_F (5α) prégnanol-5α................	179	+62	$C_{26}H_{42}O_5$	71,85	71,99	9,74	9,72
Méthyl-4α diacétoxy-3β, 20β_F prégnène-5.....................	169	− 2	$C_{26}H_{40}O_4$	74,96	75,03	9,68	9,47
Méthyl-4α prégnène-5 diol-3β, 20β_F.	196	−56	$C_{22}H_{36}O_2$	79,46	79,39	10,92	10,70

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) S. JULIA et J.-P. LAVAUX, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 733.

(2) S. JULIA, J.-P. LAVAUX, C. MOUTONNIER et B. DECOUVELAERE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1997.

(3) *Voir* les quatre premières références dans (1).

(4) N. W. ATWATER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2847.

(5) D. N. KIRK et V. PETROW, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1091.

(6) G. COOLEY, B. ELLIS et V. PETROW, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3676; W. P. SCHNEIDER et H. C. MURRAY, *Chem. and Ind.*, 1960, p. 1163; M. DAVIS et G. H. R. SUMMERS, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4707.

(7) R. N. JONES et F. HERLING, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1252.

(*École Nationale Supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La transestérification intramoléculaire du phényl* β-D-*glucoside* 4.6-(*phénylphosphate*) *en milieu alcalin.* Note (*) de MM. **Pierre Rivaille** et **Ladislas Szabó**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

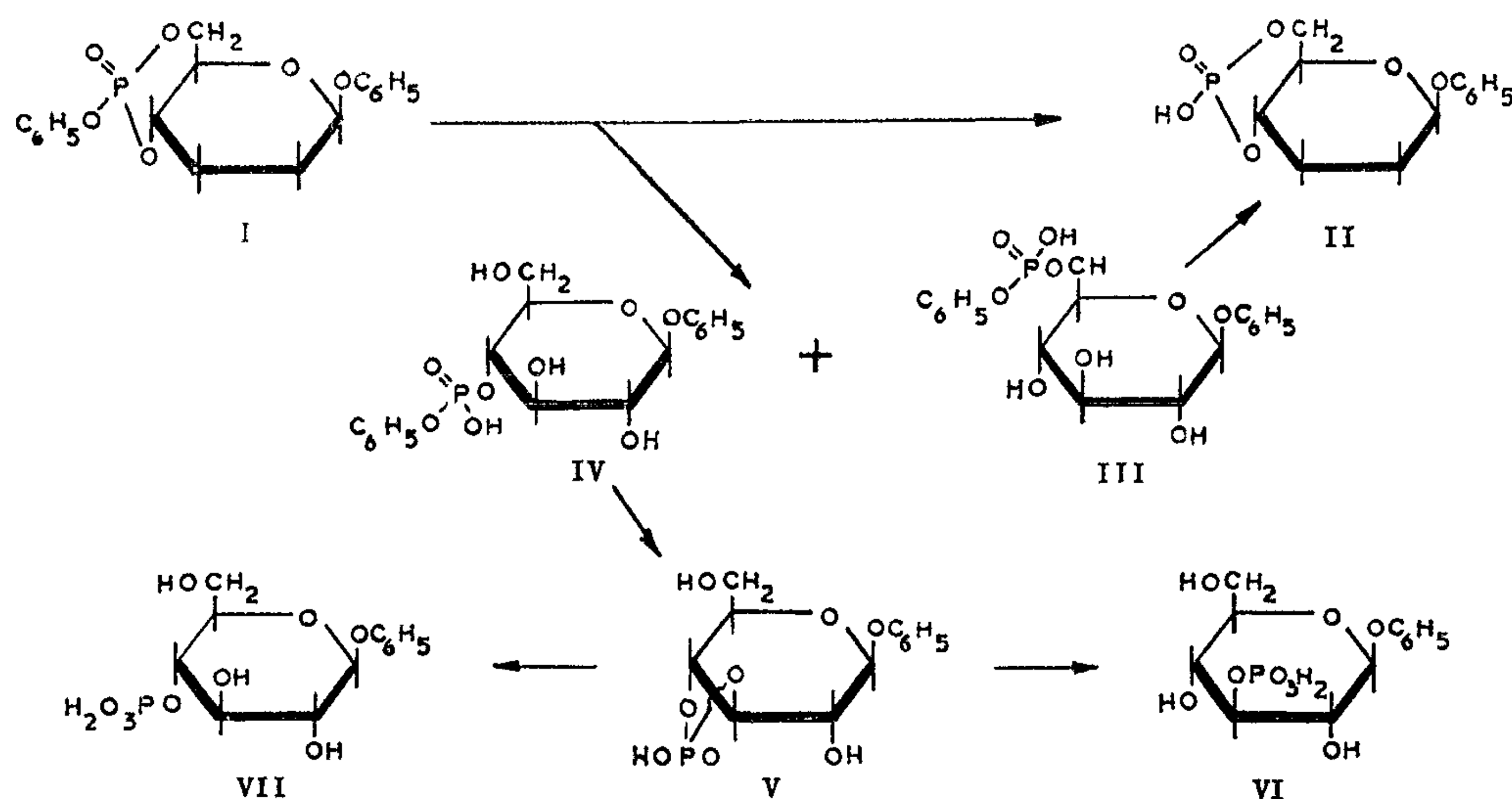
La formation de phényl β-D-glucoside 3- et 4-phosphates pendant l'hydrolyse alcaline du phényl β-D-glucoside 4.6-(phénylphosphate) est décrite. Une transestérification intramoléculaire est proposée pour expliquer cette réaction.

On sait que l'hydrolyse alcaline des méthyl glycosides 4.6-(hydrogène-phosphate) conduit à un mélange des méthylglycosides 4- et 6-phosphate; les groupes hydroxyles en 2 et 3 des glycosides n'interviennent pas dans cette hydrolyse ([1]). Les méthylglycosides 4.6-(hydrogène-phosphate), servant pour cette hydrolyse ont été obtenus par hydrogénolyse des méthyl-glycosides 4.6-(phénylphosphate) correspondants ([2]). Cette méthode ne peut être utilisée pour la synthèse des phénylglycosides 4.6-(hydrogène-phosphate), car le groupe aglycone serait hydrogéné simultanément ([2]).

Moffatt et Khorana ([3]) ont démontré qu'un traitement alcalin ménagé du 1.2-O-isopropylidène D-xylofuranose 3.5-(phénylphosphate) donnait, par hydrolyse du groupe phényle, le isopropylidène xylofuranose 3.5-(hydrogène-phosphate). Lorsque nous avons utilisé cette méthode pour la préparation du phényl β-D-glucoside 4.6-(hydrogène-phosphate) (II) à partir du 4.6-(phénylphosphate) correspondant (I), nous avons observé, à côté du phosphate cyclique désiré, la présence de monophosphates du phényl-glucoside. Ayant démontré que ces monophosphates ne provenaient pas d'une hydrolyse du phénylglucoside 4.6-hydrogène-phosphate (II), nous les avons séparés du phosphate cyclique par chromatographie sur colonne de papier ([4]), en utilisant comme éluant un mélange de *n*-propanol : ammoniaque concentré : eau dans la proportion de 7 : 1 : 2. Le mélange des phénylglucosides monophosphates ainsi isolé ($C_{12}H_{15}O_9PBa$, calculé %, C 28,40; H 3,74; P 6,11; Ba 26,90; trouvé %, C 28,99; H 3,99; P 6,10; Ba 25,79) consommait environ 0,25 mole de periodate et, par conséquent, contenait — à côté d'un monophosphate possédant un système α-diol — surtout du phénylglucoside-3-phosphate (VI). Seuls, en effet, les 3-phosphate des phénylhexopyranosides ne sont pas attaqués par le periodate. Une analyse chromatographique à l'aide d'une colonne de résine échangeuse d'ions (Dowex 2 × 1, sous forme borate; éluant : $K_2B_4O_7.4\,H_2O$, 0,124 M), préalablement étalonnée avec des phényl β-D-glucosides monophosphates synthétiques, authentifiés ([5]), a confirmé la présence du phényl β-D-glucoside 3-phosphate et révélé que le seul autre isomère présent était le phényl-β-D-glucoside 4-phosphate.

La présence du phénylglucoside 3-phosphate s'explique par cette suite

de réactions : l'hydrolyse alcaline du phénylglucoside 4.6-(phénylphosphate) (I) donne soit le phénylglucoside 4.6-(hydrogène-phosphate) (II), produit principal, soit le phénylglucoside 6-(phényl, hydrogène-phosphate) (III) ou encore le phénylglucoside 4-(phényl, hydrogène-phosphate) (IV). Le 6-(phényl, hydrogène-phosphate) (III), diester asymétrique de l'acide phosphorique, subit, en milieu alcalin, une transestérification intramoléculaire donnant — par élimination du groupe phényle lié au phosphate — le phénylglucoside 4.6-(hydrogène-phosphate) (II), produit principal, de la réaction. Le phénylglucoside 4-(phényl, hydrogène-phosphate) (IV) subit, lui aussi, une transestérification intramoléculaire : il réagit avec le groupe hydroxyle situé dans la position stérique la plus favorable, c'est-à-dire le groupe hydroxyle en 3, donnant le phénylglucoside 3.4-(hydrogène-phosphate) (V). Le cycle phosphorylé de ce composé, formé de cinq chaînons, est instable ([6]) et s'hydrolyse dans les conditions de l'expérience, donnant un mélange des phénylglucosides 3- et 4-phosphate [(VI) et (VII)].



Des résultats analogues ont été obtenus avec le phényl-β-D-galactoside 4.6-(phénylphosphate) et le méthyl α-D-glucoside 4.6-(phénylphosphate) : les monophosphates isolés après hydrolyse alcaline forment un mélange des 3- et 4-phosphates où le premier prédomine.

On sait que, lors du traitement d'un monophosphate de glucide avec le dicyclohexylcarbodiimide (DCC), les phosphates cycliques à cinq chaînons sont formés de préférence ([7]), même si les conditions pour la formation de cycles phosphorylés à six ou à sept chaînons existent simultanément ([8]); la formation des phénylglucoside- et galactoside-3.4-(hydrogène-phosphate) et du méthylglucoside 3.4-(hydrogène-phosphate) pendant l'hydrolyse alcaline est en accord avec ces observations.

Il est à remarquer que, dans tous les cas, les glycosides 6-phosphate sont absents de l'hydrolysat et qu'un groupe hydroxyle qui était libre dans la molécule de départ se trouve estérifié au cours de la réaction. Par conséquent, il n'est pas possible de tirer une conclusion immédiate concernant la structure originale d'un triester phosphorique lié sur un support polyhydroxylé par la seule détermination de la structure des produits de son hydrolyse.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) P. SZABÓ et L. SZABÓ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1748; *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3758.

(2) J. BADDILEY, J. G. BUCHANAN et L. SZABÓ, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3826.

(3) J. G. MOFFATT et H. G. KHORANA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1194.

(4) « Chromax » LKB, Stockholm 12, Suède.

(5) P. RIVAILLE et L. SZABÓ (sous presse).

(6) F. H. WESTHEIMER, *Phosphoric esters and related compounds*, Special Publication No. 8, The Chemical Society, London, 1957; J. KUMAMOTO, J. R. COX Jr. et F. H. WESTHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4858; J. R. COX Jr., R. E. WALL et F. H. WESTHEIMER, *Chemistry and Industry*, 1959, p. 929; P. C. HAAKE et F. H. WESTHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1102.

(7) H. G. KHORANA, G. M. TENER, R. S. WRIGHT et J. G. MOFFATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 430.

(8) P. SZABÓ et L. SZABÓ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1243; *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 448.

(Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse,
Laboratoire de Chimie organique,
16 *bis, avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des méthylènecyclobutanes. Pyrolyse des oxydes de diméthylcyclobutylméthylamines.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Conia** et **Jacques Gore**, présentée par M. Marcel Delépine.

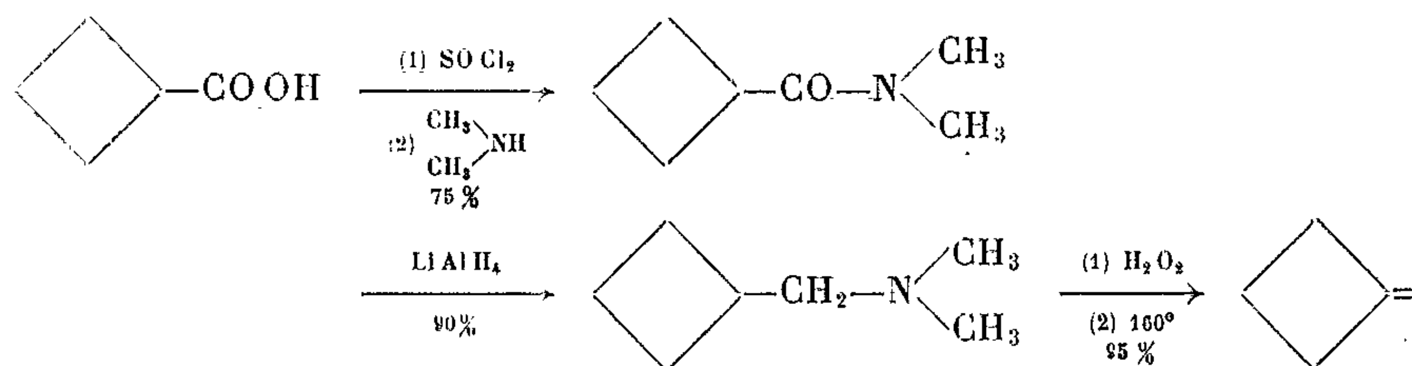
La pyrolyse des oxydes de N, N-diméthylcyclobutylméthylamines à 160° conduit aux méthylènecyclobutanes correspondants avec des rendements de 90 à 95 %, indépendants de la présence de substituants (méthyles) sur le cycle.

Il a été montré que la pyrolyse des acétates et des S-méthylxanthates de cyclobutylméthanols à 480 et 380° respectivement, conduit aux méthylène-cyclobutanes correspondants plus ou moins souillés d'hydrocarbures diéniques nés de l'ouverture du cycle, si ce dernier comporte un ou plusieurs substituants (méthyles) notamment en certaines positions ([1]).

La recherche d'un mode général de synthèse des méthylènecyclobutanes substitués nous a conduits à l'étude de la pyrolyse d'un autre type de composés : les oxydes de N, N-diméthylcyclobutylméthylamines, également accessibles à partir des acides cyclobutanecarboxyliques. La température relativement basse de cette pyrolyse ne semblait pas devoir ici être fatale aux méthylènecyclobutanes substitués. C'est d'ailleurs la pyrolyse de l'oxyde de la N, N-diméthyl-(méthylène-3 cyclobutyl)-méthylamine qui a permis à Roberts et collaborateurs de préparer le diméthylène-1.3 cyclobutane ([2]).

L'ensemble des réactions est résumé dans le tableau ci-après.

Les rendements peuvent être considérés comme généraux; en effet, l'étude de ces réactions pour quatre composés substitués différemment sur le cycle nous a donné des résultats identiques, notamment pour la dernière étape qui est la pyrolyse de l'oxyde d'amine.



L'acide cyclobutanecarboxylique ([3]) traité successivement par le chlorure de thionyle, puis la diméthylamine donne avec un rendement de 75 % la N, N-*diméthylcyclobutanecarboxamide* ($C_7H_{13}ON$) $É_{20}$ 106°; n_D^{21} 1,4710; ν (C=O) (amide) 1645 cm^{-1}.

La réduction de cette amide par l'hydrure de lithium-aluminium conduit à la N, N-*diméthylcyclobutylméthylamine* déjà décrite ([4]) (Rdt 90 %). Celle-ci, traitée par l'eau oxygénée à 110 vol en solution dans le méthanol, donne par évaporation l'hydrate d'oxyde d'amine cristallisé. La pyrolyse

de celui-ci dans un claisen chauffé à 160° sous le vide de la trompe conduit au *méthylènecyclobutane* rigoureusement pur, c'est-à-dire dénué de tout isomère cyclobutanique et diène d'ouverture (Rdt 95 %).

De la même façon, l'acide méthyl-2 cyclobutanecarboxylique (5) conduit à la N, N-*diméthyl méthyl-2 cyclobutanecarboxamide* ($C_8H_{15}ON$) $É_{15}$ 108°; n_D^{22} 1,4672; ν (C=O) (amide) 1642 cm^{-1} qui, traitée par $LiAlH_4$, donne la N, N-*diméthyl-(méthyl-2 cyclobutyl)-méthylamine* ($C_8H_{17}N$) $É_{760}$ 137°; n_D^{21} 1,4375; ν (N-méthyl) 2760 cm^{-1}.

L'oxyde de cette amine chauffé à 160° dans les mêmes conditions que ci-dessus donne *le méthyl-2 méthylènecyclobutane* décrit précédemment (1) rigoureusement pur avec un rendement voisin de 90 %.

De même l'acide méthyl-3 cyclobutanecarboxylique (6) par l'intermédiaire de la N, N-*diméthylméthyl-3 cyclobutanecarboxamide* ($C_8H_{15}ON$) $É_{14}$ 104°; n_D^{18} 1,4660; ν (C=O) (amide) 1642 cm^{-1}, et de la N, N-*diméthyl (méthyl-3 cyclobutyl)-méthylamine* ($C_8H_{17}N$) $É_{760}$ 139°; n_D^{23} 1,4270; ν (N-méthyl) 2760 cm^{-1}, conduit avec un rendement analogue au *méthyl-3 méthylènecyclobutane* également pur, décrit précédemment (1).

Enfin l'acide diméthyl-3.3 cyclobutanecarboxylique (7) donne successivement la N, N-*diméthyl diméthyl-3.3 cyclobutanecarboxamide* ($C_9H_{17}ON$) $É_{18}$ 113°; n_D^{22} 1,4562; ν (C=O) (amide) 1645 cm^{-1}, la N, N-*diméthyl (diméthyl-3.3 cyclobutyl)-méthylamine* ($C_9H_{19}N$) $É_{760}$ 147°; n_D^{23} 1,4201; ν (N-méthyl) 2770 cm^{-1}, et par pyrolyse de l'oxyde de cette amine dans les mêmes conditions, *le diméthyl-3.3 méthylènecyclobutane*, également pur, décrit précédemment (1).

(Les analyses des composés nouveaux décrits dans cette Note donnent des nombres satisfaisants.)

Les résultats obtenus dans la pyrolyse de ces quatre oxydes d'amines, excellents et constants quels que soient les substituants sur le cycle, comparés à ceux donnés par la pyrolyse des acétates et S-méthylxanthates correspondants, lesquels apparaissent au contraire très sensibles au nombre et à la position des substituants, montrent qu'on peut considérer cette première méthode comme une voie d'accès facile et générale aux méthylènecyclobutanes et de là aux cyclobutanones.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) J. M. Conia et J. Gore, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3552.
(2) F. F. Caserio, S. H. Parker, R. Piccolini et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5507.
(3) J. Cason et C. F. Allen, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 1038.
(4) Demjanow et Dojarenko, *Ber.*, 55, 1922, p. 2728.
(5) B. A. Kazanskii et M. Yu Lukina, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 83, 1952, p. 693 et 94, 1954, p. 887.
(6) B. A. Kazanskii et M. Yu Lukina, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 47, 1951.
(7) A. Campbell et H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3002.

(Faculté des Sciences, Caen.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxydation du zirconium.* Note (*) de MM. **Jean Debuigne** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les essais d'oxydation ont été effectués, à pression atmosphérique, entre 600 et 850°C, sous oxygène desséché, sur des éprouvettes de zirconium Kroll [1], polies chimiquement. Le phénomène d'oxydation obéit à une cinétique *unique*, de la forme $m^n = Kt$, où m est le gain de masse en milligrammes par centimètre carré et t le temps en heures (tableau I). L'exposant n a la valeur moyenne de 2,3 proche de la valeur 2 correspondant à une loi parabolique. La constante k obéit à la loi d'Arrhénius et l'on détermine une énergie d'activation de l'ordre de 30 kcal.mole^{-1}.

Tableau I.

Température d'essai (°C).	Durée de l'essai (h).	Exposant n.	Constante de vitesse k [(mg/cm)^n.h^{-1}].	Expression mathématique.
600	100	2,3	0,053	$m^{2,3} = 0,053\,t$
650	40	2,2	0,022	$m^{2,2} = 0,022\,t$
700	447	2,2	0,15	$m^{2,2} = 0,15\,t$
750	207	2,3	0,60	$m^{2,3} = 0,60\,t$
800	79	2,3	1,12	$m^{2,3} = 1,12\,t$
825	120	2,5	2,98	$m^{2,5} = 2,98\,t$
850	161	2,15	2,75	$m^{2,15} = 2,75\,t$

On observe au début de l'oxydation (par exemple 10 mn à 750°C) la formation à la surface du métal d'une couche d'oxyde de très faible épaisseur à teintes d'interférences variant d'un grain à l'autre, indiquant une relation entre la vitesse de croissance de l'oxyde et l'orientation des cristaux du métal sous-jacent. Pour de plus longues durées d'oxydation, la couche d'oxyde apparaît noire, et très adhérente. Au bout d'un certain temps d'oxydation dépendant de la température de l'essai, il se forme au sein de cette couche des fissures, qui, observées au microscope, ne présentent pas de relation avec les contours des grains du métal sous-jacent. Puis à l'aplomb de ces fissures se forment des pustules blanches d'oxyde, dont la proportion reste faible vis-à-vis de l'oxyde adhérent, pour le domaine de températures et de durées étudié. L'apparition des fissures et des pustules est sans influence sur la cinétique globale de l'oxydation. Cette séquence de phénomènes s'observe à toutes températures, mais d'une manière d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Nous présentons (*fig.* 1 et 2) deux micrographies en transmission sur des pellicules d'oxyde détachées de leur support métallique, par dissolution sélective du métal. La figure 1 correspond à une oxydation de faible durée : le film d'oxyde non fissuré, forme une réplique des grains du métal.

Les différences de teintes selon les grains proviennent de différences d'épaisseur de l'oxyde. La figure 2 donne un exemple des fissures apparaissant au sein du film d'oxyde pour une plus longue durée d'oxydation.

Les diagrammes de rayons X montrent que dès les débuts de l'oxydation, la couche d'oxyde est constituée essentiellement de zircone monoclinique (*fig.* 3). *Pour des essais de très courte durée* (par exemple 10 mn





Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Film d'oxyde en transmission (épaisseur : 5 μ).
Zirconium oxydé 2 h 45 mn à 700°C (G × 180).

Fig. 2. — Film d'oxyde en transmission (épaisseur : 30 μ).
Zirconium oxydé 207 h à 750°C (G × 180).

à 750°C) on note la présence supplémentaire de *traces* de la variété quadratique. Le rapport de Pilling et Bedworth étant pour le zirconium de 1,5, il existe des contraintes considérables à l'interface métal-oxyde : Le métal se trouve sous tension et l'oxyde sous compression. Ces contraintes de compression favorisent donc la formation à l'interface, d'une couche d'épaisseur très faible de la variété de zircone la plus dense (quadratique).

La fissuration des couches d'oxyde qui se produit au bout d'un certain temps d'oxydation ne serait pas due à une transformation quadratique → monoclinique, comme l'ont supposé certains auteurs [(2), (3)] puisque nous constatons la présence en quasi-totalité de la forme monoclinique bien avant que n'apparaissent les premières fissures au sein de la couche d'oxyde adhérente. Cette fissuration est la conséquence des contraintes mécaniques importantes existant entre l'oxyde et le métal.

Mais celles-ci sont, au début de l'oxydation, vraisemblablement relâchées pour une part notable par le fluage du métal sous-jacent, alors qu'au-delà d'un certain temps d'oxydation une quantité appréciable d'oxygène a diffusé au sein du métal, qui devient alors fragile et ne peut plus relâcher par fluage les contraintes mécaniques à l'interface.

Fig. 3.

Fig. 3. — Diagramme Debye-Scherrer, en réflexion sur la couche d'oxyde non détachée de son support métallique. (Oxydation de 163 h 30 mn à 750°C.) (Rayonnement Kα du cuivre.)

(1) Analyse du zirconium (concentration en poids. 10^6) : O = 300; N = 15; H = 5; C = 150; P < 75; Si = 4; B < 0,5; Al = 50; Ca < 25; Cr = 40; Co < 4; Cu = 7; Fe = 120; Mg < 20; Mn = 17; Mo < 10; Ni = 5; Pb = 5; Na < 25; Ti < 20; V < 10.

(2) SCHWARTZ, VAUGHAN et COCKS, *Rep. B. M. I.* 793, 17 décembre 1952.

(3) I. I. KOROBKOV, D. V. IGNATOV, A. I. YEVSTYUKHIN et U. S. YEMELYANOV, A/Conf 15 P 2054; *Proc. of 2nd Int. Conf. on Peaceful Uses of At. Energy*, Geneva, 1958.

MINÉRALOGIE. — *Étude des fluorines colorées des gisements d'uranium.* Note de M. **Parviz Assadi**, présentée par M. Jean Wyart.

Les minéraux de la gangue et la roche encaissante du minerai d'uranium comme le quartz, la barytine, la fluorine et les feldspaths sont fréquemment colorés.

J'ai plus particulièrement examiné un grand nombre d'échantillons de fluorine de l'Écarpière (Vendée) et de Bauzot (Grury) comparativement à des fluorines de la variété antozonite de Wölsendorf (Bavière) et de Velence-Szüzvar (Hongrie). Des études, sur le même problème, ont été réalisées récemment [(1), (2)].

Dans tous les cas, la coloration est liée à l'irradiation naturelle et disparaît quand on chauffe les fluorines. Quand on expose ces fluorines décolorées à l'action des rayons X, la coloration réapparaît.

La coloration des fluorines des gisements d'uranium hypogène plus ou moins intense est toujours zonée à l'inverse de celle des gisements supergènes, comme le montre un échantillon de « Good Days Mine », Mroko (Rhodésie du Sud) : une auréole simple autour des cristaux de l'uranophane β.

Les fluorines noires et homogènes à l'œil nu, montrent au microscope des zones discontinues dont l'intervalle est de l'ordre du micron. Dans les filons, les zones sont parallèles aux épontes et dans un cristal suffisamment développé, ces zones sont parallèles aux figures de croissance. L'autoradiographie fait apparaître sur les plaques nucléaires des parcours de particules α qui se concentrent suivant les lignes formant des carrés sur les faces (100) du cube et des triangles sur les faces (111) de l'octaèdre. Ces particules proviennent d'atomes d'uranium comme le montre l'analyse fluorimétrique. On peut penser que l'oxyde UO_2, congénère de la fluorine, s'est disposé épitaxiquement sur la fluorine au cours de la croissance, puisque les réseaux et les structures atomiques des deux minéraux sont très sensiblement les mêmes : $a = 5,4626$ Å pour la fluorine et $a = 5,4682$ Å pour UO_2. La différence d'intensité et de largeur des raies du diagramme de Debye-Scherrer de la fluorine antozonite par rapport à la fluorine normale pourrait être aussi interprétée par le dédoublement des raies à cause de cette similitude même.

Quand on pulvérise ces fluorines, qu'on les passe par différents tamis, et qu'on les traite par les liqueurs denses, on constate que l'uranium se concentre dans les parties les plus fines, comme le montre le tableau suivant :

Origine.	Dimension des grains (μ).	Uranium ($.10^{-6}$).
Wölsendorf..	<100	50
Velence-Szüzvar.................	<100	80
L'Écarpière.....................	100-160	8 000
	<100	20 000

Ainsi le produit de l'Écarpière montre avec netteté que la partie la plus fine et la plus riche en uranium est moins résistante au broyage, ce qui peut être expliqué avec l'arrangement épitaxique de la fluorine et de l'oxyde UO_2. La microdurométrie sur la section polie des cristaux orientés au hasard de différentes zones d'un même échantillon confirme aussi le résultat précédent. Le nombre de dureté Vickers des zones colorées et incolores est respectivement 166 et 175.

L'analyse thermique différentielle de la fluorine antozonite révèle vers 960°C (pour la vitesse de 1° par 6 s) un accident thermique, qui dans certains appareils se produit au cours de l'échauffement et dans d'autres au cours du refroidissement, avec un décalage d'une centaine de degrés vers les hautes températures. D'après les travaux en cours, cet accident pourrait être dû à la formation d'un uranate de calcium provenant sans doute du calcium excédentaire de cette fluorine. Le même accident, pour une vitesse de 1° par seconde, se déplace vers 1000°C.

Cette observation est sans doute en rapport avec les résultats obtenus par Recker (2).

(1) E. Jäger et S. Schilling, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 36, 1956, p. 599-603; R. Berman, *Amer. Miner.*, 42, 1957, p. 191-203; L. Pesty, *Bull. Soc. Géol. de Hongrie*, 87, n° 3, 1957, p. 284-294; G. Isetti, *Periodico di Mineralogia*, 1, 1959, p. 19-29.

(2) K. Recker, *Fortschr. Miner.*, 39, 1961, p. 69-72.

MINÉRALOGIE. — *A propos des felsdpaths potassiques observés dans les laves spilitiques du massif du Pelvoux.* Note (*) de M. **Jean-Louis Tane**, transmise par M. Léon Moret.

La présence de feldspaths potassiques dans les laves spilitiques du massif du Pelvoux a été signalée par P. Bellair (1) d'une part, et par L. Moret (2) d'autre part. Des travaux ultérieurs [(3), (4)] ont pu montrer qu'il s'agit là d'un phénomène assez général à l'échelle de cette région.

L'examen en lame mince et aux rayons X d'une cinquantaine d'échantillons prélevés en divers points du massif a permis les observations suivantes :

Lorsque la structure intersertale (qui se rencontre couramment dans les laves spilitiques) est bien conservée, les feldspaths sont limpides et, de ce fait, sont faciles à déterminer au microscope : il s'agit alors d'albite de basse température (albite BT).

Lorsque la structure intersertale est très mal conservée, les feldspaths sont altérés et leur détermination n'est guère possible qu'au moyen des rayons X : il s'agit alors d'orthose de haute température (orthose HT).

Entre ces cas extrêmes, il existe des moyens termes où les feldspaths présentent une partie centrale altérée et une partie périphérique limpide. Les diagrammes de rayons X correspondants contiennent conjointement les raies de l'albite BT et celles de l'orthose HT.

Enfin, lorsqu'en lame mince les parties limpides se montrent plus développées que les parties altérées, on observe sur les diagrammes de rayons X une augmentation de l'intensité des raies de l'albite BT et une diminution de l'intensité des raies de l'orthose HT.

Les parties périphériques limpides peuvent donc être rapportées à l'albite BT et les parties centrales altérées à l'orthose HT.

Ces constatations témoignent d'une « orthosification » (ou adularisation) de l'albite qui peut s'écrire sous la forme simplifiée


$$\text{albite BT} + \text{K} \rightarrow \text{orthose HT} + \text{Na}.$$

Cette transformation a été réalisée expérimentalement par J. Wyart et G. Sabatier (5). Elle est impossible lorsque le potassium intervient sous la forme d'un sel fondu (qui conduit au microcline BT) mais devient possible lorsque le potassium est en solution dans l'eau. Aussi peut-on interpréter l'adularisation des laves spilitiques du Pelvoux comme le résultat d'une altération en présence d'eau.

Puisque les feldspaths partiellement altérés se montrent albitiques sur les bords et orthosiques au centre, l'eau chargée de potassium a dû pénétrer à l'intérieur des cristaux d'albite.

Cette remarque semble ainsi confirmer l'hypothèse émise par J. Wyart et G. Sabatier selon laquelle « l'eau sous pression, à température élevée,

pourrait être au moins faiblement soluble dans les feldspaths cristallisés ».

Au sujet de la provenance du potassium, on en est encore réduit à des hypothèses. Toutefois, et parce que cette altération potassique s'observe uniquement dans les laves et non dans les terrains encaissants, ce sont les cheminées d'ascension de ces laves qui ont dû livrer passage à l'eau chargée de potassium.

Ce détail confère un intérêt nouveau à certains filons du massif du Pelvoux qui sont riches en potassium et dont P. Termier [6] avait déjà soupçonné qu'ils pourraient être en relation avec les coulées de spilites; leur étude est en cours.

(*) Séance du 14 mai 1962.

[1] P. Bellair, *Pétrographie et tectonique des massifs centraux Dauphinois* (*Mém. Carte géol. France*, 1948).

[2] L. Moret, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 34, 1958, p. 33.

[3] C. Alsac, *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 37, 1961, p. 31-69.

[4] R. Michel, L. Moret et J. L. Tane, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 184.

[5] J. Wyart et G. Sabatier, *Bull. Soc. franc. Min. Crist.*, 79, 1956, p. 574-581.

[6] P. Termier, *Comptes rendus*, 124, 1897, p. 633.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences de Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Définition et valeur stratigraphique des termes Yprésien et Landénien dans le bassin franco-belge.* Note (*) de M. **Louis Feugueur**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les essais de synchronisation d'assises d'un bassin à l'autre sont rendus difficiles par l'utilisation de certains termes mal définis. C'est le cas pour le Landénien et l'Yprésien.

Nous conserverons les termes belges, Landénien et Yprésien, pour désigner l'ensemble des faciès Thanétien, Sparnacien et Cuisien. Cependant, au lieu de raccorder le Thanétien et le Sparnacien, comme l'a fait M. Leriche, je considère le Thanétien de l'Ile-de-France comme représentant les zones II et III du Landénien.

1. Répartition des faciès du Landénien et du Sparnacien. — La classique régression continentale généralement admise à la fin d'un cycle sédimentaire ne doit pas faire perdre de vue la répartition géographique des faciès superposés, avec leur faune et leur structure sédimentologique.

Aux dépôts marins correspondent des faciès lagunaires ou continentaux de bordures. Ces derniers, par le jeu des variations de lignes des rivages marins au cours des transgressions, peuvent être, à certaines périodes, en superposition directe sur les dépôts continentaux de la fin du cycle précédent.

Dans ce cas, et c'est celui du Sparnacien sur le Thanétien, il y a transgression lagunaire sur les dépôts fluvio-lacustres du cycle antérieur, faciès du Landénien supérieur (zone III).

Les dépôts des lagunes sparnaciennes ne peuvent pas être raccordés aux assises continentales du Landénien supérieur. Ceci pour des raisons de faunes (Mammifères et Mollusques), de sédimentologie et de répartition paléogéographique différente des deux dépôts.

Ces dépôts sparnaciens de l'Ile-de-France correspondent à une véritable transgression qui déborde largement les limites restreintes des dépôts thanétiens, représentés par les Sables de Landen et d'Erquelines, les Sables d'Ostricourt et de Rilly et par les Calcaires de Mortemer, de Rilly et le Conglomérat de Cernay. Ils ont leur prolongement marin dans les Argiles d'Orchies = Yprésien inférieur.

La limite supérieure de l'Yprésien en Ile-de-France est particulièrement nette grâce à la transgression lutétienne sur les sables cuisiens du Niveau d'Hérouval. En Belgique, les Sables d'Aeltre appartiennent encore également au cycle « Yprésien ». L'apparition de quelques éléments nouveaux dans la faune (Poissons, Bryozoaires) ne suffit pas pour rattacher ce niveau au cycle lutétien, pas plus en Belgique qu'en France.

2. Équivalences franco-belges pour l'Éocène inférieur :

Lutétien inférieur = Bruxellien (zones I et II de R. Abrard). — Le Lutétien transgressif ravine les dépôts sableux ou argileux du Cuisien en Ile-de-France.

Yprésien supérieur = Cuisien. — *Le Niveau d'Hérouval et les Sables de Liancourt Saint-Pierre* sont à rattacher à l'Yprésien malgré la présence de quelques formes nouvelles dans la faune qui est essentiellement cuisienne. A ce niveau français correspondent les Sables d'Aeltre qui présentent des caractères identiques. Ces deux niveaux montrent qu'il n'y a pas eu d'émersion totale à la fin de l'Yprésien resté marin à l'Ouest du bassin franco-belge. Les dépôts sub-continentaux correspondants sont représentés par les Argiles de Laon.

Les Niveaux de Pierrefonds, de Cuise, d'Aizy et de Mont-Notre-Dame correspondent à l'ensemble des assises sableuses à *Nummulites planulatus* du mont Panisel et de Forest, aux argiles sableuses du sommet de l'Yprésien de Mouscron et aux Argiles de Roubaix du Nord de la France.

Yprésien inférieur = Sparnacien. — Les Argiles des Flandres Inférieures sont transgressives sur le Landénien : ce sont les Argiles d'Orchies du Nord de la France, dans lesquelles se situe le niveau de Watten. Plus au Sud ces argiles marines passent à des dépôts lagunaires caractérisés par les Argiles à lignite sparnaciennes.

Landénien supérieur continental = Thanétien supérieur (zone III *b*). — *Assise à* Physa gigantea. — Le cycle thanétien se termine par les dépôts continentaux à mammifères de Cernay, de Mortemer et de Rilly à *Physa gigantea*, et les Sables fluviatiles d'Ostricourt, les grès à *Unio wateleti* de Saint-Josse-Saint-Aubin, etc. A ces dépôts correspondent vraisemblablement les Sables de Landen et d'Erquelines et les Sables et Grès de Grandglise.

Landénien supérieur, marin lagunaire = Thanétien supérieur (zone III *a*). — *Assise à* Cyprina scutellaria. — Elle est représentée par les Sables de Chalons-sur-Vesle et de Bracheux, les Sables à *Cyrena cordata* de Saint-Josse-Saint-Aubin, les Sables fins glauconieux à *Cyprina scutellaria*, les Sables d'Ostende à Cyrènes, etc.

Landénien moyen = Thanétien inférieur (zone II). — *Assise à* Pholadomya oblitterata. — Ces dépôts sont représentés par des tuffeaux et des argiles dans les deux bassins, très régulièrement répartis sous les sables de la zone III; Tuffeau de la Fère et Argile de Vaux-sous-Laon en Ile-de-France; Tuffeau de Prémont, de Lincent et Argiles de Louvil en Belgique et dans le Nord de la France.

Landénien inférieur = Heersien (zone I). — *Assise à* Cyprina morrisi. — Ces dépôts sont localisés en Belgique orientale. Ce sont les assises à *Cyprina morrisi*, Marnes de Gelinden, etc.

3. Conclusions. — Deux séries essentielles superposées doivent être distinguées dans le bassin franco-belge, correspondant à deux cycles

sédimentaires distincts. Leur transgression a emprunté deux directions différentes. Le premier cycle « Landénien » a son origine en Belgique orientale et transgresse du Nord-Est vers le Sud-Ouest. Il se termine par des dépôts continentaux, fluviatiles et lacustres. Cette série inférieure pourrait être placée au sommet d'un *Paléocène* qui comprendrait le Montien à la base. Le deuxième cycle, ou *Éocène inférieur*, correspond à la grande transgression yprésienne de direction Nord-Ouest-Sud-Est. Il est représenté par l'Yprésien *lato sensu* qui englobe les faciès : Argiles des Flandres-Panisélien-Cuisien-Sparnacien.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières.*)

GÉOLOGIE. — *Sur une coupure stratigraphique à l'intérieur du Briovérien.* Note (*) de Mlle **Marie-Madeleine Roblot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A Quibou (Manche), une tillite du Briovérien supérieur repose sur une surface formée par des phtanites du Briovérien moyen; cette surface présente des caractères d'érosion glaciaire et la tillite comporte un fort pourcentage d'éléments empruntés aux phtanites sous-jacents. En outre, entre les deux formations il y a disharmonie de plissement. On note surtout une grande différence entre les effets des contraintes mécaniques qui ont respectivement affecté les phtanites et la tillite, soulignant l'existence d'un plissement antérieur dans les phtanites.

A Quibou (Manche), au lieudit Pont-de-Mazet, les phtanites du Briovérien moyen (X^{2a}) sont au contact d'une formation type tillitique du Briovérien supérieur (X^{3a}). M.-J. Graindor ([1]) admettait qu'il y avait entre les deux formations un accident mécanique, sans exclure la possibilité d'une discordance entre le Briovérien prétillitique et le Briovérien post-tillitique; aussi me suggéra-t-il d'étudier avec soin le contact de Quibou. Les résultats de cette recherche me paraissent établir l'existence d'une véritable discordance entre les phtanites et la tillite à Quibou.

Ces phtanites ont été exploités il y a plus d'un siècle, mais la carrière a dû être abandonnée, le niveau hydrostatique de la rivière voisine, la Terrette, ayant été rapidement atteint [par suite du plongement axial (30°) des phtanites vers le Sud-Ouest (N 240°)]. En direction opposée, une faille transversale que suit le cours de la rivière fait aussi disparaître les phtanites. Au Sud, ainsi que cela a déjà été signalé ([1]), se trouve un gisement de tillite: mais on retrouve la tillite au Nord des phtanites : cette observation nouvelle montre que les phtanites affleurent au milieu de la tillite.

Le contact proprement dit des phtanites et de la tillite n'étant pas directement observable, j'ai dû le faire dégager. Cela m'a permis de constater que la zone de contact a environ 0,50 m d'épaisseur. Sous la tillite avec son faciès local, on trouve une argile sableuse grise à granulométrie très irrégulière, riche en esquilles de phtanites, puis une couche fortement ferrugineuse, localement durcie, et de nouveau une argile grise empâtant la surface des phtanites.

La surface des phtanites a un aspect caractéristique, identique à celui de la surface des galets ou blocs burinés, émoussés, ou polis, qui ont été décrits ([1]) dans le gisement célèbre de Saint-Germain-d'Ectot (Calvados). Aucune arête vive ne s'y observe, mais des sillons en creux et en relief dont la section transversale a un diamètre compris entre 3 et 5 cm. Ils ont une orientation générale qui, replacée dans un plan horizontal, correspondrait à une direction proche de Nord-Ouest à Sud-Est. Ces sillons sont empâtés par une argile grise; après lessivage, on constate que le poli propre aux phtanites est çà et là altéré par de petites pustules formées par des grains de phtanites soudés à la surface de la masse phtanitique

par de l'oxyde de fer : cet encroûtement ferrugineux a une origine postérieure. Ce caractère de la surface des phtanites, aussi bien que le type d'usure et le modelé qui en résulte, montre l'identité la plus complète entre la surface mise à jour à Quibou, sur laquelle repose la tillite, et la surface des gros galets et blocs de phtanites de Saint-Germain-d'Ectot qui sont remaniés par la tillite. Aussi paraît-il logique d'envisager un même processus de façonnage par friction, de type glaciaire, tant pour les éléments remaniés par la tillite que pour son soubassement; il est bien évident que le modelé de la surface des phtanites de Quibou ne peut absolument pas se comparer au résultat d'une friction mécanique d'origine tectonique, miroir de faille ou autre.

L'interprétation que je propose se trouve corroborée par le fait que la dominante des galets de la tillite de Quibou est constituée par plus de 80 % de galets de phtanites. En effet, bien que formées de matériel hétérogène, les tillites du Briovérien présentent toujours un type dominant de roches remaniées ([1]). Dans le cas présent, le pourcentage élevé des éléments phtanitiques paraît assez bien s'accorder avec un apport local de phtanites, d'autant plus que certains éléments de cette tillite témoignent d'un très faible transport.

Aux arguments empruntés à la sédimentologie, s'ajoutent ceux, géométriques et mécaniques, tirés de l'étude tectonique. Entre les phtanites et la tillite existe une certaine disharmonie de plissement, soulignée aussi bien par la différence d'orientation des assises, décelable çà et là, que par la différence d'orientation des joints dans la tillite et dans les phtanites. Compte tenu des mauvaises conditions d'affleurement, on pourrait ne pas considérer comme décisifs ces arguments d'ordre géométrique; mais ils prennent une réelle importance si l'on considère combien diffèrent les effets des contraintes mécaniques subies par les deux formations au contact. En effet, les phtanites ont atteint, au cours d'une première phase orogénique, la zone du microplissement; ils ont été fortement recristallisés, puis soumis à une évolution tectonique assez complexe comme on peut s'en convaincre par l'examen de lames minces au microscope. Par contre, les sédiments de la tillite, d'une plasticité incomparablement supérieure à celle des phtanites et où, par conséquent, les divers fronts de la schistosité sont moins profonds, ont à peine dépassé le niveau de la schistosité de fracture. *Il y a donc un contraste énorme entre les deux formations du contact de Quibou quant aux profondeurs ou elles ont été plissées.* Selon les données mêmes de l'observation, il faut admettre que les phtanites ont subi un épisode orogénique antérieur à celui qui a repris simultanément les phtanites et la tillite. Si je n'ai point analysé les développements de l'évolution minéralogique des deux formations, je puis toutefois indiquer, sur le vu de mes préparations, que la conclusion qui découlerait de cette étude pétrographique, ne contredirait pas l'interprétation proposée.

En conclusion, la découverte de la discordance de Quibou confirme la

division du Briovérien en deux importants étages : l'un prétillitique, l'autre post-tillitique, l'un et l'autre antérieurs à la transgression cambrienne. Il y a donc bien une coupure stratigraphique dans le Briovérien et il existe deux phases orogéniques cadomiennes.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) M.-J. GRAINDOR, *Le Briovérien dans le Nord-Est du Massif armoricain. Mém. Serv. Carte géol. de la France*, 1957.

(Laboratoire de Géologie du Collège de France, Paris.)

GÉOLOGIE. — *La limite est du « Fossé pharusien de l'Ahaggar occidental » dans la région de Silet (Sahara central).* Note (*) de M. **Michel Gravelle**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Cette limite orientale est un contact tectonique.

En déterminant la répartition des aires d'affleurement du Pharusien et du Suggarien (1), M. Lelubre a pu définir les grandes unités structurales du socle antécambrien du Sahara central [(2), (3)]. Il a mis ainsi en évidence « un fossé pharusien de l'Ahaggar occidental », d'orientation presque méridienne, « limité par des lignes de discordance sensiblement rectilignes et parallèles » [(4), p. 79], qui le séparent des horsts suggariens de l'Ahaggar central, à l'Est et du Tanezrouft-Adrar, à l'Ouest.

Mes observations (5) concernent la partie médiane de cet immense domaine, qui s'étend sur plus de 500 km, du Nord au Sud, et dont la largeur varie entre 150 et 200 km. L'étude de ce secteur, qui s'inscrit entre les 22e et 23e parallèles, sur le territoire de la feuille au 1/200 000e Silet, a permis notamment :

— de réviser, en le complétant, le tracé de la limite orientale du fossé pharusien;

— de préciser la nature et les caractéristiques de cette limite.

1. Caractéristiques générales de la limite orientale du bassin pharusien, entre les 22e et 23e parallèles. — La limite orientale du fossé pharusien correspond, sur la feuille de Silet, à une zone de fracture rectiligne qui suit approximativement le méridien 4° 50′.

Cet accident a été étudié de façon continue, sur 95 km, de part et d'autre des basaltes récents du Tahalra-Settefet. Il est fréquemment jalonné par une brèche de faille, dont la puissance peut atteindre 150 m; en outre, les compartiments en contact ont subi une mylonitisation souvent très intense.

De nombreuses coupes en série, effectuées sur le trajet de cette limite, ont été décrites en 1959 (6) et sont actuellement en cours de publication. Elles démontrent qu'on n'observe jamais une véritable discordance des formations pharusiennes (complexe volcano-détritique épimétamorphique) sur le socle suggarien de l'Ahaggar central (leptynites et gneiss variés). Les contacts sont en effet d'origine tectonique.

2. Le contact Pharusien-Suggarien au Nord du massif volcanique du Tahalra-Settefet. — Sur le territoire de la feuille Silet, comme bien au-delà vers le Nord (7), les études récentes ont confirmé le tracé proposé par M. Lelubre (8) pour la limite Pharusien-Suggarien.

Celle-ci suit la ligne de crête de l'Adrar Ibararetten, dont elle tronque légèrement l'extrémité septentrionale, traverse l'oued Abalessa à 3 km en

aval de la palmeraie et recoupe la piste automobile Tamanrasset-Silet au point de coordonnées géographiques : $x = 4^o\,49'\,15''$; $y = 22^o\,48'\,40''$.

Dans cette zone, on observe un contact tectonique, s'effectuant le plus souvent par l'intermédiaire d'une bande de phyllonites, entre leptynites et gneiss suggariens, d'une part, et rhyolites et tufs rhyolitiques (transformés en porphyroïdes sériciteux) pharusiens, très mylonitisés, d'autre part.

Plusieurs cassures, orientées Est-Ouest à Sud-Ouest - Nord-Est, décrochent ce contact. La plus importante d'entre elles, en partie masquée sous les alluvions du cours supérieur de l'oued Taklet, introduit un rejet transversal de 7 km, au niveau même de la limite nord de la feuille Silet.

Le tracé du contact Pharusien-Suggarien reste sensiblement rectiligne dans le secteur à topographie tourmentée de l'Ibararetten; à ce niveau, le plan de faille ne s'écarte donc guère de la verticale.

3. Le contact Pharusien-Suggarien au Sud du Tahalra-Settefet. — Les reconnaissances de P. Bordet ([5]), au cœur du massif volcanique et sur la lisière sud de celui-ci, ont fourni des jalons précieux dans une région d'accès difficile (secteur de la guelta : $x = 4^o\,50'\,30''$; $y = 22^o\,39'$), où le substratum précambrien est presque complètement masqué par les basaltes quaternaires.

On observe, là encore, un contact tectonique, souligné par une zone d'écrasement, entre leptynites et gneiss suggariens, à l'Est et complexe rhyolitique épimétamorphique pharusien, à l'Ouest. Le tracé de l'accident se confond avec le méridien $4^o\,50'\,30''$.

Plus au Sud, à la hauteur de l'Adrar Aoudab, P. Bordet situait la « discordance » à l'Est de la crête orientale de l'Adrar Iseimane; rattachant ainsi au Pharusien les séries laminées (microquarztites rubannés, leptynites à grain fin, cipolins) formant l'ossature de ce relief. Ces faciès ne sont en effet guère caractéristiques; mais l'étude et la cartographie détaillée de la région de Tafirt-Ennedid démontre qu'ils surmontent en concordance parfaite les gneiss suggariens de type In Azarou et appartiennent incontestablement au Suggarien.

De l'Aoudab à la marge sud de la feuille de Silet, soit sur une distance de 40 km, la limite orientale du fossé pharusien va conserver ses caractères de contact tectonique, jalonné par une brèche de faille et des bandes mylonitiques. Elle court au pied ouest de la crête de l'Iseimane, en suivant le tracé du méridien $4^o\,51'$, séparant, à l'Est, la série des leptynites suggariennes de Tinef, d'un domaine occidental désormais envahi par le granite (granodiorite migmatitique pharusienne de Temerer'it).

Seuls, quelques îlots épargnés par la granitisation témoignent, lorsqu'ils comportent des faciès caractéristiques (rhyolites, conglomérats), de l'extension initiale des séries pharusiennes.

Tel est le cas notamment des conglomérats bordant la rive gauche de l'Oued Mestori, en $x = 4^o\,50'$; $y = 22^o$. Leur découverte [M. Gravelle, ([6]), p. 37] confirme que la limite orientale du fossé pharusien ne se

situe pas, à cette latitude, au niveau du confluent des oueds Tinef et Iseimane [M. Lelubre, (3), p. 72], mais correspond bien encore à la grande zone de fracture du méridien 4° 51′.

Il en est de même, vers le Sud, sur le territoire des feuilles Timg'Aouine et Ti-N-Rerhoh [(10), (11)].

4. Conclusions. — Sur la feuille au 1/200 000e Silet, la limite orientale du bassin pharusien correspond à une faille (ou un faisceau de failles) d'orientation méridienne, jalonnée par une brèche tectonique et des bandes mylonitiques.

A l'échelle locale, on ne peut donc parler de discordance et utiliser un tel contact, d'origine tectonique, pour justifier une distinction entre les deux termes, désormais classiques, de l'Antécambrien du Hoggar, le Pharusien et le Suggarien.

Envisagé à l'échelle de l'Ahaggar, qu'il sillonne du Nord au Sud, sur 700 km (11), cet accident apparaît comme un trait structural majeur du bouclier africain. Il semble avoir, dès l'Antécambrien, déterminé la formation d'un immense fossé tectonique et joué le rôle de faille limite pour la sédimentation pharusienne. On retrouve là, à la lumière des études détaillées les plus récentes consacrées à l'Ahaggar, les conclusions auxquelles était parvenu M. Lelubre en 1952.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) Appellations créées en 1932 par C. Kilian, qui distingue ainsi dans le complexe métamorphique antécambrien du Hoggar, deux termes superposés (le Suggarien, plus ancien et le Pharusien, plus récent), séparés par une discordance.

(2) M. Lelubre, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 367.

(3) M. Lelubre, *Thèse* (*Bull. Serv. Carte géol. de l'Algérie*, 2e série, 22, Alger, 1952).

(4) M. Lelubre, *Public.* 19e *Congrès géol. intern.*; *monographies région.*, 1re série, Algérie, 6, Alger, 1952.

(5) Missions effectuées, de 1955 à 1961, dans le cadre du programme d'études géologiques et de prospection minière réalisé au Hoggar par le Service de la Carte géologique d'Algérie et le Bureau de Recherches minières d'Algérie (B. R. M. A.), puis par le Bureau de Recherches géologiques et minières (B. R. G. M.).

(6) M. Gravelle, *Rapports internes B. R. M. A.*, Alger, 1959 (inédit).

(7) J. Ranoux, *Bull. Scient. économ. B. R. M. A.*, 6, Alger, 1959, p. 89-102.

(8) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 419.

(9) *Bull. Serv. Carte géol. de l'Algérie*, Travaux des Collab., 3, Alger, 1952, p. 9-13.

(10) C. Reboul et M. Bouvet, *Bull. scient. économ. B. R. M. A.*, 7, Alger, 1959, p. 7-65.

(11) *Carte géologique du Sahara au 1/500 000e. Feuilles Amguid-Arak, Fort Laperrine et Ti-M-Misaou*, dressées par le B. R. G. M., Paris, 1961.

(*Laboratoire de Géographie physique et de Géologie dynamique, Faculté des Sciences, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur la sédimentation au Cambro-Ordovicien dans les monts d'Ougarta (Saoura).* Note (*) de M. **François Arbey**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Résumant les observations de quatre séjours, l'auteur décrit une coupe d'ensemble mettant en évidence des groupements sédimentaires distincts ainsi que deux discordances. Plusieurs niveaux ferrugineux indiquent des périodes où le bassin était plus ou moins émergé, tandis que de nouvelles faunes en cours d'étude apporteront probablement des précisions sur l'âge de ces séries.

Morphologiquement, les séries étudiées forment, dès leur base, quatre corniches superposées. Les deux premières sont attribuées au Cambrien, parce que la supérieure se termine par une dalle à lingules d'âge trémadocien; l'Ordovicien forme de son côté les deux corniches suivantes. Les deux corniches cambriennes, bien individualisées au Nord-Ouest de la chaîne, sont réunies vers le Sud-Est. Les couches correspondant à la première d'entre elles semblent reposer en concordance sur les rhyolites au Nord-Ouest et en discordance accusée sur la série de la Sebkha el Melah au Sud-Est; cette série est, pour une bonne part, formée de grès feldspathiques vert foncé ayant souvent une stratification entrecroisée.

A la base de la première corniche nous observons des grès feldspathiques brun rougeâtre dont la richesse en galets décroît vers le sommet de la formation; grossières et en bancs mal individualisés à la base, ces arkoses deviennent plus fines vers le haut et leur stratification entrecroisée se précise. Quelques couches plus ou moins continues, riches en grains ferrugineuses, se rencontrent à la base de ces arkoses; vers le haut, au Kheneg et Tlaïa, on observe une zone de petites miches calcaires. Un ensemble de bancs quartzitiques rouges séparés par des grès argileux en plaquettes termine la première corniche cambrienne.

A la base de la deuxième corniche apparaissent des grès psammitiques verts et des quartzites blancs argileux finement lités. Dans cette zone on trouve régulièrement des grès riches en alvéoles centimétriques ferrugineux; ces alvéoles pourraient bien être la trace altérée d'anciennes concentrations pyriteuses. Sus-jacente à cet ensemble vient une série de bancs quartzitiques massifs riches en tigillites. La fracturation des bancs terminaux à tigillites leur donne l'aspect très typique d'un pavage formé de prismes dressés parallèlement à leur grande dimension. Terminant cette crête vient un groupe de petits bancs parfois microconglomératiques et riches en lingules (dalle à lingules).

La première crête de l'Ordovicien a été étudiée dans les régions du Kheneg el Aatène et du Megsem el Hartani où les affleurements sont remarquablements nets. Cinq unités ont été distinguées dans cette crête.

— A la base un ensemble schisto-gréseux, riche en glauconie, terminé

par un banc ferrugineux formé de glauconie altérée. Cet ensemble devient très différent au Megsem el Hartani où sur des grès en plaquettes, à stratification entrecroisée, on observe des grès fins riches en illite et kaolinite vermiculaire alternant avec des zones plus calcaires. Un banc de glauconie vert foncé plus ou moins rubéfié surmonte le tout. 20 km au Sud-Est, dans la région d'Aïn en Nechea, cette zone ferrugineuse est associée à des poches de galets.

— Au-dessus de cette série apparaît un ensemble schisteux très épais. Des niveaux riches en brachiopodes et en structures « cone-in-cone » se rencontrent régulièrement vers le sommet de ces schistes.

— Des psammites rougeâtres viennent ensuite; à fine stratification entrecroisée à la base, ils sont plus massifs et quartziteux au sommet. Au Kheneg et Tlaïa j'y ai trouvé des débris de Calyménidés. Plus généralement des niveaux riches en oolithes, galets et lingulidés [obolidés (?) au Foum el Hadjra] se rencontrent vers le sommet de cet ensemble.

— Un groupe épais de bancs de quartzites blancs, massifs, couronne la première corniche ordovicienne. Les bancs les plus élevés sont riches en tigillites longues, parfois métriques. Dessus vient un niveau argileux peu épais (Kheneg el Aatène), suivi d'un minerai de fer contenant des oolithes et des lingules.

Vers le Nord-Ouest (Kheneg et Tlaïa-Oued Merlouk) les bancs à tigillites n'existent pas et un conglomérat remplace le niveau ferrugineux; vers le Sud-Est, au niveau d'Aïn en Nechea, le sommet quartzitique est absent et encore plus au Sud-Est, au niveau d'El Biadah (près de Timrharine), on note l'absence de la première crête de l'Ordovicien. Comme il n'y a pas de passages latéraux de faciès, il existe donc une première *discordance* intraordovicienne qui met en contact dans le Sud-Est la deuxième crête ordovicienne et le sommet du Cambrien.

C'est dans les régions du Foum ez Zeïdiya, de Bou M'Haoud, du Kheneg et Tlaïa et d'Ougarta qu'a pu être étudiée avec le plus de détails la deuxième crête ordovicienne. Débutant par une série argileuse, riche en graptolites et brachiopodes, bien visible au Foum ez Zeïdiya, l'ensemble continue avec les classiques psammites à miches calcaires fossilifères. Au-dessus vient une série caractérisée par une répétition de séquences négatives : huit petites séquences, parfois incomplètes, se succèdent (Bou M'Haoud). Elles débutent par des argiles, continuent par des psammites fins et finissent par des quartzites plus grossiers, surmontés ou non par des niveaux ferrugineux. Ces croûtes ferrugineuses soulignent pour la plupart des périodes d'exondation plus ou moins accentuée. La première séquence se termine par un niveau assez constant de croûte ferrugineuse; elle contient près de sa base (Kheneg et Tlaïa) un mince lit d'oolithes chloriteuses et vers son sommet deux niveaux gréso-calcaires fossilifères; le plus élevé est très riche en brachiopodes. La croûte ferrugineuse est souvent conglomératique. Les trois séquences suivantes sont moins épaisses, la plus élevée est surmontée

d'une croûte ferrugineuse oolithique. Trois séquences moins complètes succèdent à cette croûte : la plus basse est formée d'argiles grises surmontées d'une nouvelle zone ferrugineuse, la suivante, dédoublée, se termine par un microconglomérat ferrugineux formé de gros grains de quartz subsphériques et d'oolithes phylliteuses. La suite des séquences se termine par une dernière séquence, incomplète, ayant à son sommet un niveau de calcaires gréseux fossilifères.

Vers le Sud-Est, le nombre des séquences diminue et les couches terminales de l'Ordovicien reposent sur la partie inférieure de la série de séquences négatives (El Biadah) : il y a donc une *deuxième discordance* qui rappelle par ses caractères, la « discordance de ravinement » décrite par J. Sougy dans le Zemmour.

L'Ordovicien terminal, transgressif sur la suite précédente, peut être subdivisé en trois ensembles successifs. A la base on trouve une épaisse série quartzitique conglomératique à microconglomératique dont les galets venant des couches inférieures forment des « nids ». Le haut de ces quartzites contient parfois des tigillites. Au-dessus on voit entre le Kheneg el Aatène un petit épisode argileux jaune; jusqu'à présent, je n'ai pas retrouvé ailleurs ces argiles. Des bancs gréso-quartzitiques (fossilifères au vieux Ksar d'Ougarta) couronnent le tout. Dans la région de Kheneg el Aatène cet ensemble, qui supporte les schistes carburés du Gothlandien, contient des rognons de pyrite épigénisés en limonite.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(*Laboratoire de Géologie d'Orsay,*
Centre de Recherches sur les Zones Arides, Béni-Abbès, 1960-1961-1962.)

TECTONIQUE. — *L'âge de la migmatite syntectonique de Saint-Malo.* Note (*) de M. **Maurice-Jacques Graindor**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La migmatite syntectonique de Saint-Malo (Ille-et-Vilaine) a un âge absolu de 412 ± 17 M. A. Cette datation attire l'attention sur l'existence, dans le Nord du Massif armoricain, d'une importante orogenèse se plaçant entre les orogénèses cadomienne et varisque. Cette conclusion est en accord avec la succession stratigraphique du synclinal de la Zone bocaine et avec la disharmonie de plissement observée entre les formations dévoniennes et antédévoniennes du Cotentin.

G. J. Wasserburg (Pasadena, U. S. A.) a bien voulu entreprendre la détermination de l'âge absolu de plusieurs granites du Nord du Massif armoricain dont nous avions fait choix comme étant particulièrement significatifs de la géologie de cette région : nous en donnerons très prochainement les résultats ici même. Toutefois l'âge d'une de ces formations — improprement désignée comme « granulite feuilletée » de Saint-Malo dans la légende de la carte géologique au 1/80 000e (feuille Dinan) et qui est une migmatite ([1]) — m'a paru mériter un commentaire séparé, le résultat obtenu conduisant à des vues nouvelles sur la tectonique du Massif armoricain.

L'étude de la radioactivité a été faite suivant la méthode du strontium-rubidium et de l'argon-potassium. Les échantillons non altérés ont été sélectionnés dans la migmatite et dans le granite résultant de la migmatisation. Le matériel a été choisi à Saint-Malo même : dans le premier cas, il provient d'une profonde excavation creusée dans le port par Électricité de France pour l'implantation d'une turbine d'essai marémotrice; dans le second cas, d'une grande carrière exploitée à la montagne Saint-Joseph. L'âge trouvé est respectivement de 420 ± 9 M. A. et 402 ± 8 M. A., résultats remarquablement concordants. Toutefois, deux âges ont été trouvés pour les biotites dans le granite de la montagne Saint-Joseph : 402 ± 8 M. A. et 349 ± 7 M. A. Ces deux résultats ne sont qu'apparemment contradictoires; ils peuvent en effet s'expliquer par la présence connue dans le massif de Saint-Malo, d'un granite postérieur qui recoupe les migmatites.

La migmatite de Saint-Malo étant de type syntectonique, l'attention est de ce fait attirée sur l'existence de manifestations de l'orogenèse calédonienne dans le Massif armoricain. Ch. Barrois ([2]) avait déjà fait remarquer que le massif de Saint-Malo, formé par des migmatites et des ectinites, et s'étendant depuis la pointe du Grouin de Cancale, au Nord-Est, vers Dinan, au Sud-Ouest, avait une *direction calédonienne* : néanmoins, selon le même auteur, l'orogenèse à laquelle il convenait d'attribuer la formation de ce massif serait *hercynienne* et non point calédonienne; toujours selon

Ch. Barrois, la formation du dit massif se serait produite au cours de la seconde moitié du Carbonifère. F. Kerforne [3], par contre, pensait que ces plis de direction calédonienne étaient beaucoup plus anciens.

L'âge que nous venons d'indiquer pour la migmatite de Saint-Malo, qui a tous les caractères d'une migmatite syntectonique, nous oblige à admettre que l'orogenèse à laquelle elle est liée se situe à une période qui, selon l'échelle des temps généralement admise, se place aux environs du Dévonien inférieur : elle ne peut donc être rattachée à l'orogenèse varisque, mais bien à une phase de l'orogenèse calédonienne (car l'orogenèse antérieure au Varisque qu'on doit envisager ne peut être cadomienne).

En effet, il semble bien qu'il y ait reprise d'une fraction du domaine cadomien par les mouvements que nous invoquons. Comme l'a montré J. Cogné [1], les migmatites se sont constituées à partir de roches préexistantes; mes observations de terrain et l'étude régionale que j'ai pu faire, ne laissent guère de doute quant à l'origine du matériel repris : il s'agit du Briovérien. Sans doute les analyses chimiques permettront-elles de préciser ce point de vue. Parmi les arguments qui ne peuvent être tous développés ici, je noterai l'existence de petites masses de graphite qu'on peut observer de place en place sur le terrain dans les ectinites du massif de Saint-Malo (notamment à Saint-Jouan-des-Guérets, Ille-et-Vilaine, au lieudit la Basse Flourie). Ce graphite, parfois abondant, est à mon avis un élément constitutif de la roche; il provient des niveaux charbonneux du Briovérien moyen (X^{2a}) : ces derniers affleurent d'ailleurs à l'Est et à l'Ouest, de part et d'autre du massif de Saint-Malo. Les migmatites et ectinites de Saint-Malo reprennent donc les roches briovériennes plissées au Cadomien.

Or il est connu, par ailleurs, que le Briovérien du Nord du Massif armoricain, a été fortement plissé avant le Cambrien et que le domaine cadomien a subi une granitisation tardive, nettement plus ancienne que l'Ordovicien.

Entre l'orogenèse cadomienne et l'orogenèse varisque, l'évolution tectonique du Massif armoricain nous apparaît plus conforme aux faits observés suivant ces nouvelles perspectives. En effet, entre l'orogenèse cadomienne qui, au Nord d'une ligne allant de Châteaulin à Laval, est antécambrienne, et l'orogenèse varisque qui est si générale du Massif Central au Massif armoricain, un certain nombre d'épisodes tectoniques semblent s'inscrire pour lesquels on n'avait pu, toutefois, invoquer d'arguments décisifs, hormis l'analyse structurale [4]. Ainsi, d'une partie à l'autre du Massif armoricain septentrional, pouvait-on reconnaître d'importantes variations que mit en évidence la description paléogéographique de P. Pruvost [5]. On constatait, de même, combien différaient entre elles les grandes unités tectoniques septentrionales du Massif armoricain et comment une importante coupure se situait au Dévonien inférieur; notons à cet égard que le Dévonien du bassin de Morlaix est discordant sur le Briovérien, tandis que les termes supérieurs du synclinal de la Zone bocaine sont siluriens;

rappelons également la disharmonie de plissement entre le Dévonien et les assises prédévoniennes du Cotentin ([4]).

Si nous considérons les relations géométriques du massif de Saint-Malo avec la Zone bocaine, nous sommes fondés à envisager la formation de ce synclinal comme plus probablement calédonienne que varisque. Ajoutons que, fort récemment ([6]), on a même suggéré l'existence de faibles mouvements (peut-être *taconiques*) également dans la Zone bocaine; selon les perspectives de l'interprétation proposée ici, il s'agirait d'une phase prémonitoire de celle, paroxysmale et antédévonienne, à laquelle il conviendrait d'attribuer la formation de ce synclinal, aussi bien que celle des migmatites de Saint-Malo.

Peut-être pourrait-on ajouter enfin que les caractères, sédimentaires et tectoniques, de l'importante discordance qui, dans la même région normande, sépare le Dinantien du Silurien, s'accorderaient mieux avec une longue période d'érosion du massif de la Zone bocaine, plissé lors d'une phase calédonienne, qu'avec une brève période d'érosion si le plissement était post-dévonien (phase bretonne).

En conclusion, si l'interprétation proposée est correcte, il faut admettre dans la partie septentrionale du Massif armoricain, qu'il existe de véritables mouvements en relation avec l'orogenèse calédonienne. L'intensité en est incontestablement moindre que celle de l'orogenèse cadomienne, mais par contre supérieure à celle de l'orogenèse varisque, car les mouvements paléozoïques décroissent d'intensité en fonction du temps, sauf évidemment en ce qui concerne les zones cicatricielles, suivant les perspectives mobilistes envisagées ([7]).

(*) Séance du 14 mai 1962.
([1]) J. COGNÉ, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 1, 1951, p. 139.
([2]) CH. BARROIS, *Ann. Soc. géol. Nord*, 22, 1894, p. 336.
([3]) F. KERFORNE, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 639.
([4]) M.-J. GRAINDOR, *Bull. Soc. Linn. Normandie*, (10), 3, 1962 (sous presse).
([5]) P. PRUVOST, *Ann. Hébert et Haug*, 7, 1949, p. 345.
([6]) L. DANGEARD et al., *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1128.
([7]) M.-J. GRAINDOR, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 54.

(*Laboratoire de Géologie du Collège de France, Paris.*)

GRAVIMÉTRIE. — *Interprétation géologique d'une partie de la carte gravimétrique du bassin du Logone (République du Tchad).* Note (*) de M. **Pierre Louis**, présentée par M. Jean Coulomb.

La section géophysique de Bangui de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer a entrepris fin 1959 l'établissement de la carte gravimétrique de reconnaissance du bassin du lac Tchad.

Au terme de deux campagnes de saison sèche, 4 500 stations ont été occupées. Cette étude, qui se poursuit actuellement, est réalisée à l'aide d'un gravimètre « North American » et d'un gravimètre « Worden ».

Nous allons rendre compte ici d'une zone d'anomalies importantes mises en évidence dès le début des levés. Elle se situe dans le Sud de la République du Tchad (bassin du Logone), entre les 8e et 9e degrés de latitude Nord et entre les 16e et 19e degrés de longitude Est. Ce secteur qui couvre trois coupures au 1/200 000e : Moundou, Koumra, Moussafoyo et sur lequel un peu plus de 800 stations ont été effectuées, est l'objet à la demande du Service du Génie Rural d'importantes études hydrogéologiques.

Analyse de la carte. — La carte (*fig.* 1) représente les courbes tracées de 10 en 10 mgals de l'anomalie de Bouguer.

— Une anomalie fortement négative couvrant une grande partie de la feuille au 1/200 000e de Moundou et s'étendant presque jusqu'à Koumra, centrée sensiblement sur Doba, constitue le trait le plus marquant.

— Une bande d'anomalies faiblement négatives (qui correspondent d'ailleurs à des anomalies isostatiques positives, la correction isostatique étant dans cette région d'environ + 50 mgals) orientée sensiblement Sud-Ouest Nord-Est doublée d'une bande parallèle fortement négative sépare la vaste anomalie de Doba des zones gravimétriques calmes du sud qui correspondent au bouclier centrafricain.

Interprétation géologique. — *Anomalie négative de Doba.* — Il apparaît un écart de plus de 50 mgals entre les valeurs observées à la limite du socle et du bassin sédimentaire (Sud de la feuille Moundou) et celles mesurées au centre de l'anomalie.

Des valeurs négatives de cet ordre se trouvent généralement au-dessus d'une grande épaisseur de sédiments. Il est donc logique d'admettre l'existence d'un profond bassin. Cette hypothèse se trouve appuyée par les résultats d'une campagne de sondages électriques que nous avons réalisée en assez longue ligne (8 800 m); ceux-ci n'ont en effet pas permis de chiffrer la profondeur du socle dont l'influence ne s'est pratiquement pas fait sentir. Près de Doba, à 1 500 m de profondeur les sondages situent le toit d'une série sédimentaire conductrice (probablement des marnes) dont la puissance est grande dans cette région, ce qui impose pour le socle une profondeur minimale largement supérieure à 1500 m.

En outre, un profil de séismique réfraction réalisé par la Société Geoprosco donne 4 500 m de profondeur pour le socle au droit de la plus forte valeur négative de l'anomalie de Bouguer.

Le gradient gravimétrique extrêmement fort permet de penser qu'à l'est et au sud le bassin serait limité par des failles.

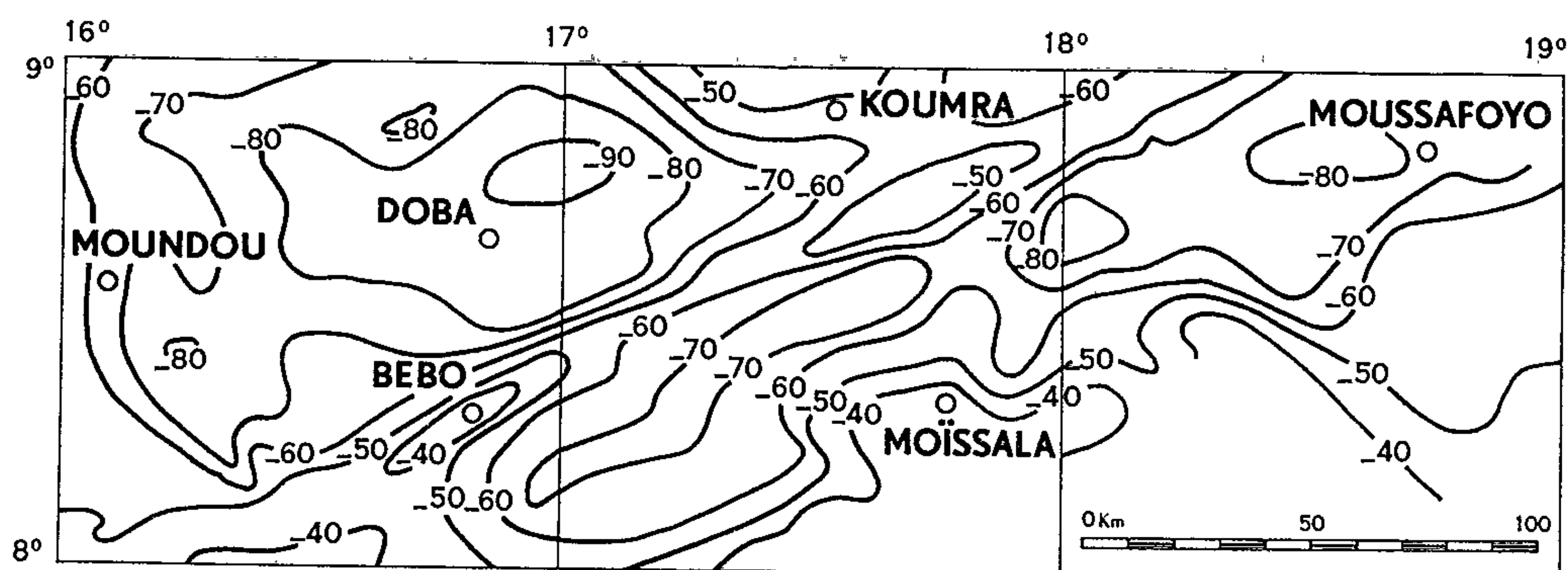


Fig. 1.

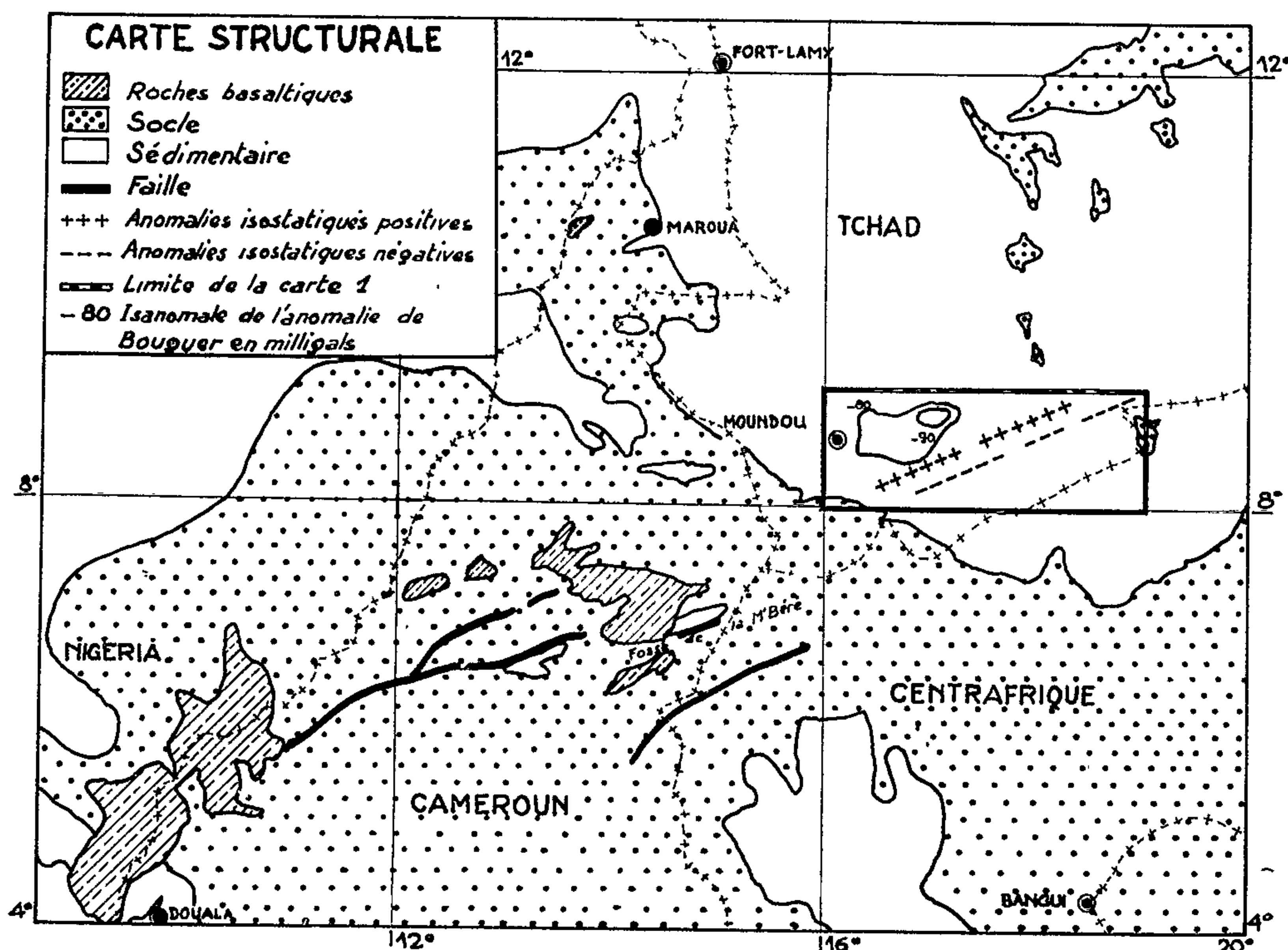


Fig. 2.

Axes gravimétriques. — La bande allongée Nord-Est-Sud-Ouest contre laquelle bute le bassin de Doba passe par le maximum de — 32 mgals à Bedo, ce qui correspond à une anomalie isostatique assez forte d'environ +20 mgals. Géologiquement ce maximum correspond à l'affleurement d'un massif quartziteux unique dans la région, qu'il serait possible d'inter-

préter (1) comme une boutonnière d'origine tectonique montrant à l'affleurement des terrains sous-jacents. Nous sommes donc amené à imaginer une intrusion de roches lourdes pour expliquer cette bande. Intrusion qui aurait percé, puis soulevé les couches sédimentaires et fait apparaître ainsi localement en surface les grès de Bedo. La carte structurale (*fig.* 2) montre que les axes gravimétriques se trouvent dans le prolongement de la zone des failles du Cameroun, zone marquée par des intrusions basaltiques. Ce qui nous conduit à penser que nous retrouvons en gravimétrie sous la couverture sédimentaire tchadienne un prolongement de cette ligne tectonique ainsi que les intrusions qui l'accompagnent.

La bande fortement négative parallèle à la précédente peut être considérée par la faiblesse des valeurs de l'anomalie de Bouguer comme comparable au bassin de Doba. Il semble normal de l'expliquer par un épaississement sédimentaire; celui-ci pourrait correspondre au remplissage d'un fossé analogue à celui de la Mbere mais plus marqué. L'importance des gradients gravimétriques fait en effet penser à une zone d'effondrement du socle.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) Hypothèse proposée par M. Ph. Wacrenier et reprise par M. J. Mermillod, géologues.

PALÉOBOTANIQUE. — *Étude de quelques sporomorphes du Stéphanien de Grand Croix.* Note (*) de MM. **Jacques Danzé** et **Jean-Pierre Laveine**, transmise par M. Paul Corsin.

D'une concrétion siliceuse provenant du gisement de Grand Croix ont été extraits des grains de pollen carbonifères dont le principal intérêt est qu'ils ont été fossilisés en conservant leur volume primitif, ce qui permet de mieux apprécier leur organisation.

L'échantillon traité est une concrétion siliceuse de teinte noire, provenant du gisement stéphanien de Grand Croix et contenant des restes de graines et de *Pecopteris* ainsi que des sporomorphes. Afin d'extraire ces derniers, des fragments siliceux inférieurs à 5 mm ont subi, pendant deux mois, l'action de l'acide fluorhydrique dilué au cinquième. Nous avons obtenu un résidu contenant des sporomorphes et des restes organiques divers (fragments de vaisseaux, etc.).

Une première observation montre que ces éléments n'ont pas le même aspect que dans les charbons. Ils ont une teinte très noire et sont, de plus, très fragiles.

Une étude plus approfondie nous a permis de constater que pratiquement seuls les grains de pollen ont été conservés. Ceux-ci appartiennent aux genres *Endopollenites* [1] Wilson et Coe, 1940 (*fig.* 1 et 2), *Alpernipollenites* nov. gen. (*fig.* 3), *Florinipollenites* Schopf, Wilson et Bentall, 1944 (*fig.* 4 à 11), *Aurorapollenites* Hoffmeister, Staplin et Malloy, 1955 (*fig.* 12), *Alipollenites* Daugherty, 1941 (*fig.* 13) et *Pityopollenites* Reissinger, 1950 (*fig.* 14). Nous n'avons trouvé qu'un seul exemplaire de spore appartenant au genre *Microreticulatisporites* (Knox) Potonié et Kremp, 1954. Or il est fort peu probable que des spores ne se soient pas déposées en même temps que les grains de pollen. Il y aurait eu, par conséquent, une résistance inégale des spores et des grains de pollen à la silicification, ce qui pourrait laisser supposer une différence de composition chimique ou tout au moins, en admettant une même formule globale, un agencement non identique des molécules chez la sporonine et la pollenine.

L'intérêt majeur des pollens obtenus est qu'ils présentent la particularité d'être conservés dans les trois dimensions. Ce caractère est un inconvénient pour la présentation photographique, mais il permet de préciser l'organisation de ces grains de pollen.

Chez le genre *Endopollenites*, le corps central, ainsi que certains auteurs l'avaient déjà remarqué, est fixé à la face interne de la partie proximale (*fig.* 2).

Le genre *Florinipollenites* se révèle très hétérogène. Certains exemplaires montrent un corps central non recouvert par le sac à air du côté

EXPLICATION DES FIGURES ([4]).

Fig. 1 *a* et 1 *b*. — *Endopollenites ornatus* Wilson et Coe.
Fig. 2. — *Endopollenites ornatus* Wilson et Coe.
Fig. 3. — *Alpernipollenites triletus* Alpern.
Fig. 4. — *Florinipollenites* cf. *pumicosus* (Ibr.) Schopf, Wilson et Bentall.
Fig. 5. — *Florinipollenites antiquus* Schopf.
Fig. 6. — *Florinipollenites* cf. *volans* (Loose) Potonié et Kremp. Le corps central est très net ainsi que la marque trilète.
Fig. 7, 8 et 9. — *Florinipollenites junior* Potonié et Kremp.
Fig. 10. — *Florinipollenites* sp. Pollen vu de profil montrant la position distale du corps central.
Fig. 11. — *Florinipollenites* sp.
Fig. 12. — *Aurorapollenites* ?
Fig. 13. — *Alipollenites* sp.
Fig. 14. — *Pityopollenites* sp.

distal. D'autres, notamment les espèces de grande taille, possèdent un corps central complètement recouvert par le sac et fixé à la fois aux faces distale et proximale. Dans une troisième catégorie, le corps central est entièrement recouvert par le sac mais est néanmoins placé contre la face distale (*fig.* 10). Il serait donc souhaitable de réviser le genre *Florinipollenites* et peut-être de le diviser.

La figure 3 représente un individu d'*Alpernipollenites* nov. gen. De tels grains de pollen ont déjà été figurés par Alpern ([2]) sous le nom de *Latensina triletus*. Cependant la diagnose de *Latensina* (al. *Zonaletes*) que Potonié ([3]) met en synonymie avec *Cordaitina* Samoilowitz, 1953, n'indique pas la présence d'une marque trilète. Potonié range d'ailleurs ce pollen dans les Monosaccites sans marque visible. L'appellation d'espèce *triletus* nous a paru en contradiction avec la diagnose du genre *Latensina* aussi proposons-nous de faire de ce pollen un genre nouveau : *Alpernipollenites*, dont voici la diagnose : grains de pollen monosaccates circulaires. Marque trilète généralement bien visible. Sac à air formant un anneau boursouflé strié radialement et parcouru par une ligne concentrique noire. Largeur du sac égale au tiers du rayon du corps central. Taille allant de 40 à 80 μ.

(*) Séance du 14 mai 1962.

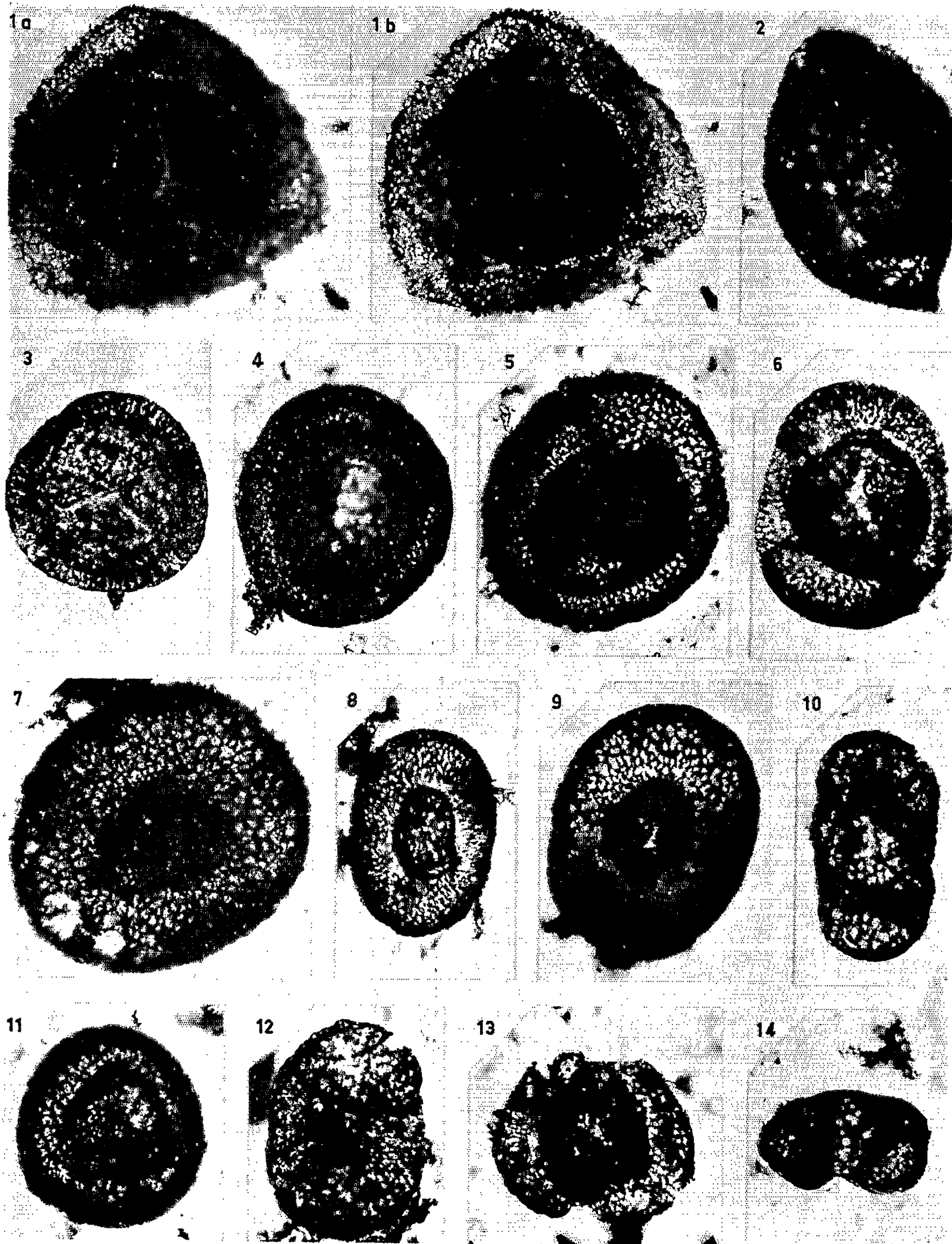
([1]) Suivant la règle énoncée par P. CORSIN, J. CARETTE, J. DANZÉ et J.-P. LAVEINE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3062, toutes les appellations de pollens seront accompagnées de la désinence *pollenites*.

([2]) *Thèse*, Paris, 1959, p. 190, *fig.* 427 et 428.

([3]) *Beihefte z. geol. Jahrbuch*, 31, 1958, p. 42-43.

([4]) Tous les specimens figurés sont au grossissement 500.

(*Institut de la Houille de Lille.*)


1a
1b
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur l'infrastructure des jeunes hyphes du mycélium végétatif de* Podospora Anserina (*Ascomycète*). Note de M[lle] **Cécile Delay**, présentée par M. Roger Heim.

Nos observations ont porté sur les jeunes cellules de mycélium végétatif de *Podospora anserina*, cultivé à la température de 26° sur milieu à la farine de Maïs, liquide ou sur carrés de cellophane reposant sur milieu gélosé. La région correspondant aux extrémités des hyphes en croissance était fixée 1 à 5 jours après l'ensemencement.

Après fixation au permanganate de potassium, les micrographies électroniques des très jeunes cellules de l'extrémité apicale (*fig.* 1, 2, 4 et 7), montrent un fond assez dense, relativement homogène, duquel les différents organites cellulaires se détachent parfaitement. Les mitochondries sont de petite taille, présentant des crêtes nettes, le plus souvent groupées en paquet, parallèlement les unes aux autres (*fig.* 4 et 7 M 1). A ce stade la double membrane qui les limite apparaît plus ou moins clairement, ses deux feuillets étant plus écartés et bien visibles dans les cellules plus âgées (*fig.* 8 et 9). Nous rattachons aux mitochondries certaines images observées assez souvent dans les cellules apicales dans lesquelles on ne voit pas de cristæ, mais une masse plus dense, de contours mal définis (*fig.* 7, M 2 et M 3). De telles images correspondent à notre avis à des coupes effectuées parallèlement au plan des crêtes et intéressant la paroi de celles-ci, la coupant tangentiellement; cette opinion se trouve confirmée par le fait que dans certaines mitochondries on observe à la fois des cristæ nettes et une masse dense à contours diffus (*fig.* 4, M 1). Dans les cellules plus âgées les mitonchondries deviennent plus volumineuses, s'allongeant en bâtonnets ou présentant des formes irrégulières; certaines images montrent qu'elles peuvent devenir cupuliformes, apparaissant alors, suivant qu'elles ont été coupées longitudinalement ou transversalement, sous forme d'haltère (*fig.* 8, *à droite*), ou de couronne plus ou moins complète (*fig.* 6, fixation osmique). Il est rare que les mitochondries se présentent ainsi, cependant des images similaires ont été observées dans les cellules interstitielles du Rat ([1]) et dans les spermatocytes du Scorpion ([2]), où elles ont une origine composite.

Dans les jeunes cellules le réticulum endoplasmique est bien développé (*fig.* 1, 2 et 4). Il se présente en longs profils, formés d'une double membrane, suivant des parcours irréguliers; de nombreuses images indiquent que les feuillets du réticulum endoplasmique sont fréquemment allongés suivant l'axe longitudinal de la cellule et qu'ils peuvent former de véritables manchons autour des noyaux. Des connections entre ce système et la membrane nucléaire ont été aussi observées (*fig.* 10). L'impor-

tance de ces formations membranaires dans ces cellules à métabolisme extrêmement actif doit être soulignée. Par contre, nous n'avons jamais observé les empilements de saccules aplatis et de vésicules qui caractérisent les dictyosomes de l'appareil de Golgi.

Les noyaux sont très nombreux dans les cellules apicales; au microscope photonique nous en avons compté parfois plus de 100 dans une même cellule. Après fixation au permanganate, ils apparaissent dans les images électroniques comme des vésicules, à contours légèrement amiboïdes, limités par une double membrane (*fig.* 1, 2, 9 et 10). Le nucléoplasme n'est pas homogène mais présente des zones plus ou moins denses aux électrons. Dans certains cas, les zones claires ont des contours définis et leur forme caractéristique permet de les assimiler soit à des portions hétérochromatiques de chromosomes (*fig.* 9), soit à des chromosomes entiers (*fig.* 10). Notre opinion à ce sujet rejoint celle de Yotsuyanagi [3], qui lors d'une étude comparative des chromosomes d'*Allium* et de *Saccharomyces* après fixation au permanganate, interprète comme chromosomes les aires claires observées dans les noyaux de la Levure. En plus des pores, nous avons souvent observé des discontinuités importantes dans la membrane nucléaire (*fig.* 10, flèches); il est possible que ces ruptures correspondent à un début de caryocinèse, notamment quand les masses chromosomiques semblent bien individualisées, mais nous n'avons pas trouvé jusqu'à présent la succession des images correspondant à l'ensemble des processus de la division du noyau.

Les descriptions qui précèdent ont trait à des micrographies électroniques réalisées après fixation au permanganate de potassium; les images obtenues lors de fixation au tétroxyde d'osmium apparaissent différentes, très semblables à maints égards à celles publiées sur *Neurospora* après utilisation d'une technique similaire [[4], [5], [6]]. Les noyaux se montrent remplis d'un contenu relativement dense, plus ou moins filamenteux, dans lesquels le nucléole forme une masse encore plus dense (*fig.* 5), constituée d'un ensemble granulo-filamenteux, dont les éléments ont un diamètre voisin de 15 mμ. La fixation osmique révèle aussi la présence contre la partie externe de certaines doubles membranes du réticulum

EXPLICATION DES FIGURES.

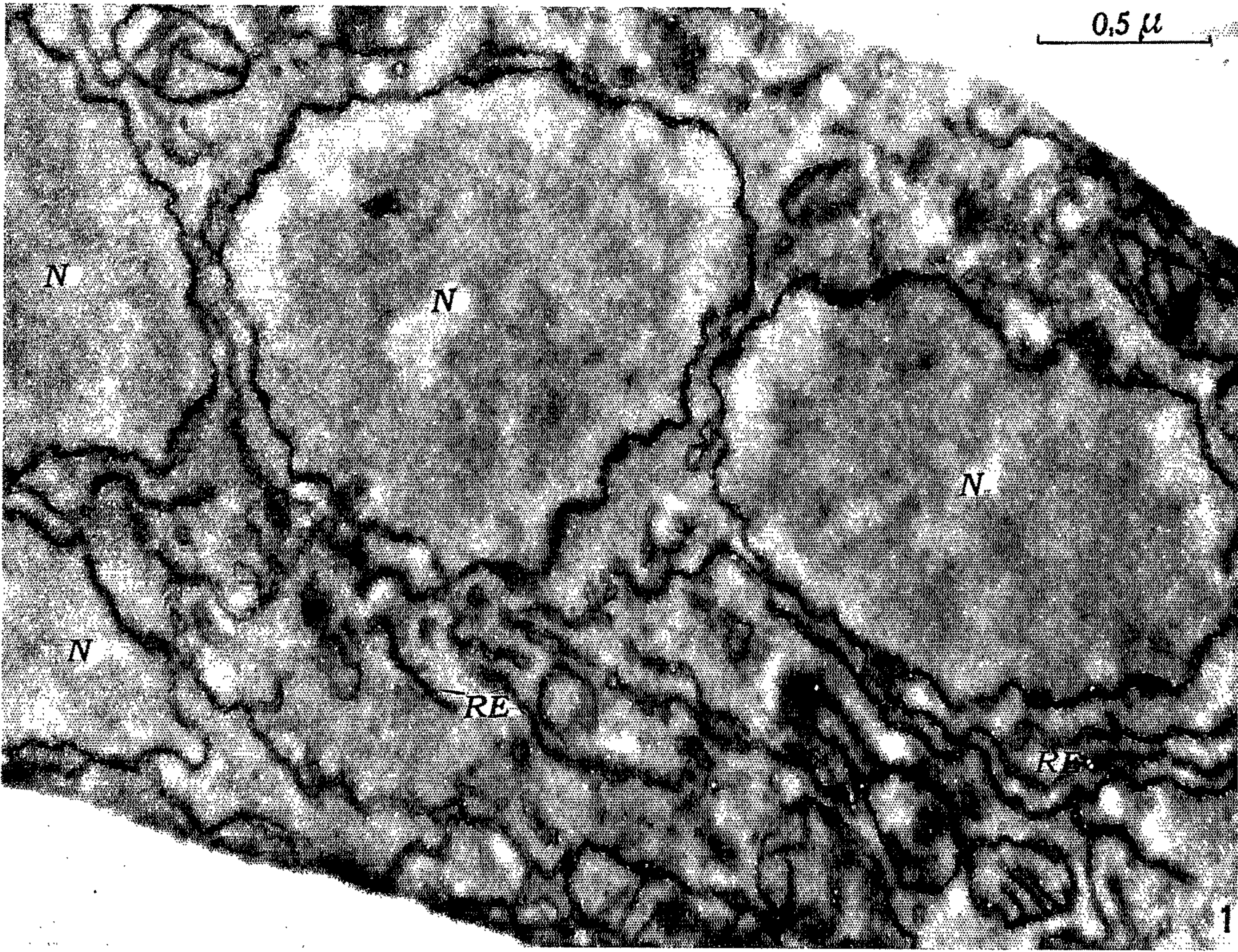
Les figures 1, 2, 4, 7, 8, 9 et 10 correspondent à du matériel fixé au permanganate de potassium à 0,6 % [1] inclusion dans l'araldite. Les figures 3, 5 et 6 correspondent à du matériel fixé au tétroxyde d'osmium à 2 % (pH 7,2-7,4, 4 h); enrobage dans un mélange de métacrylate de butyle et de métacrylate de méthyle (9 : 1).

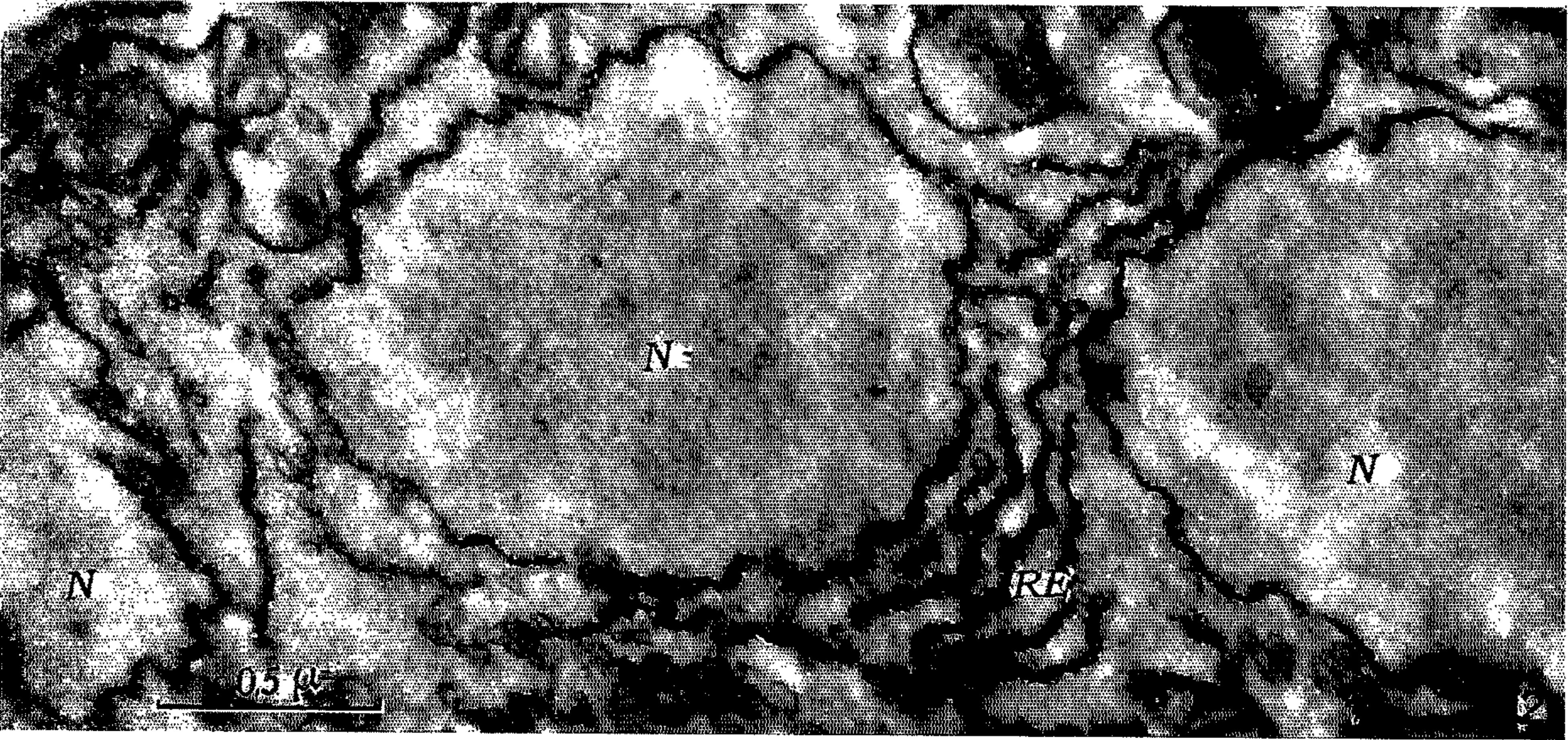
Sens des abréviations : N, noyau; nu, nucléole; Me. N., membrane nucléaire; Ch, chromatine; R. E., réticulum endoplasmique; M, mitochondrie; r, ribosomes; M. C., membrane cellulaire.

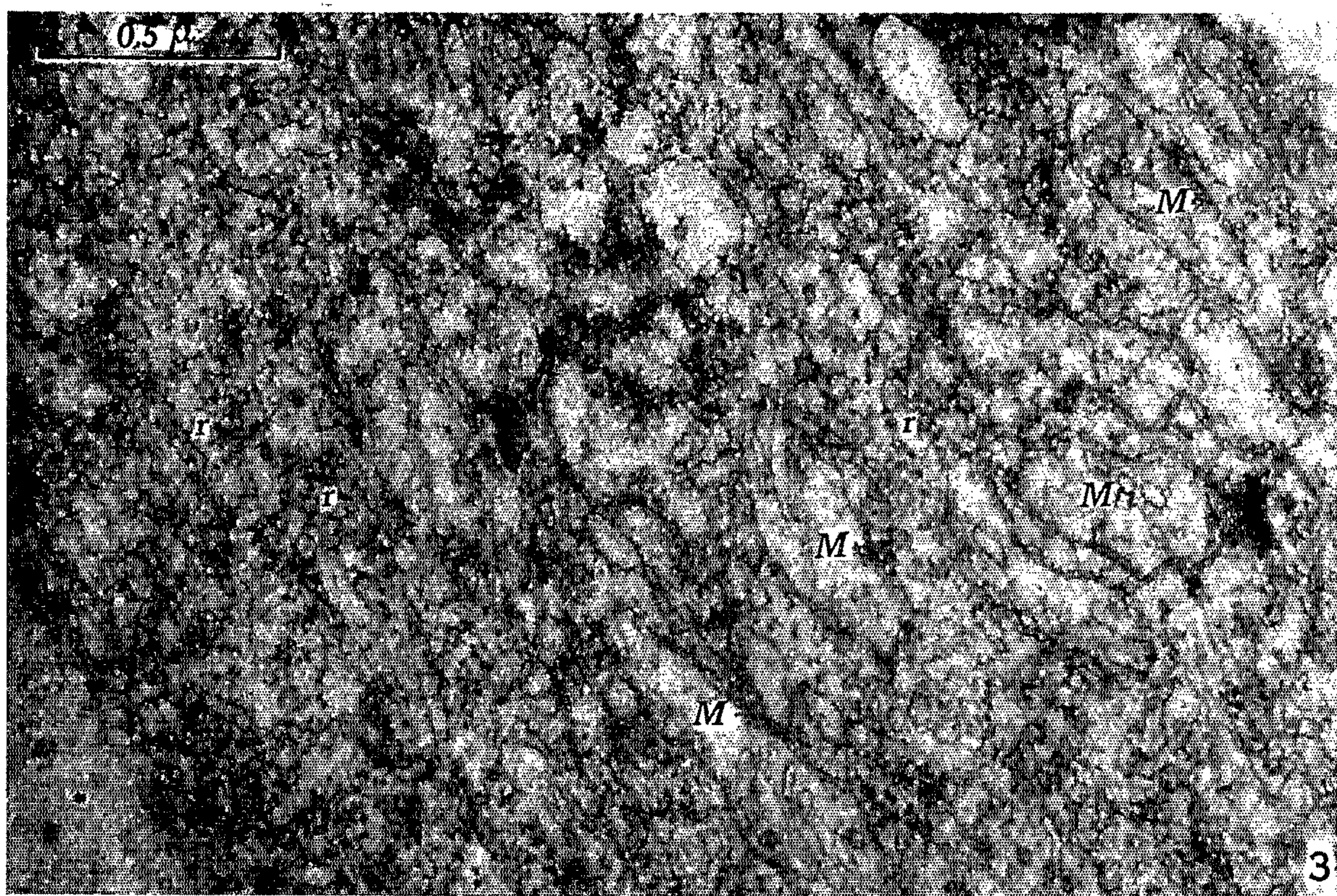
Fig. 1 et 2 (G × 45 000). — Souche S; hyphes apicales.

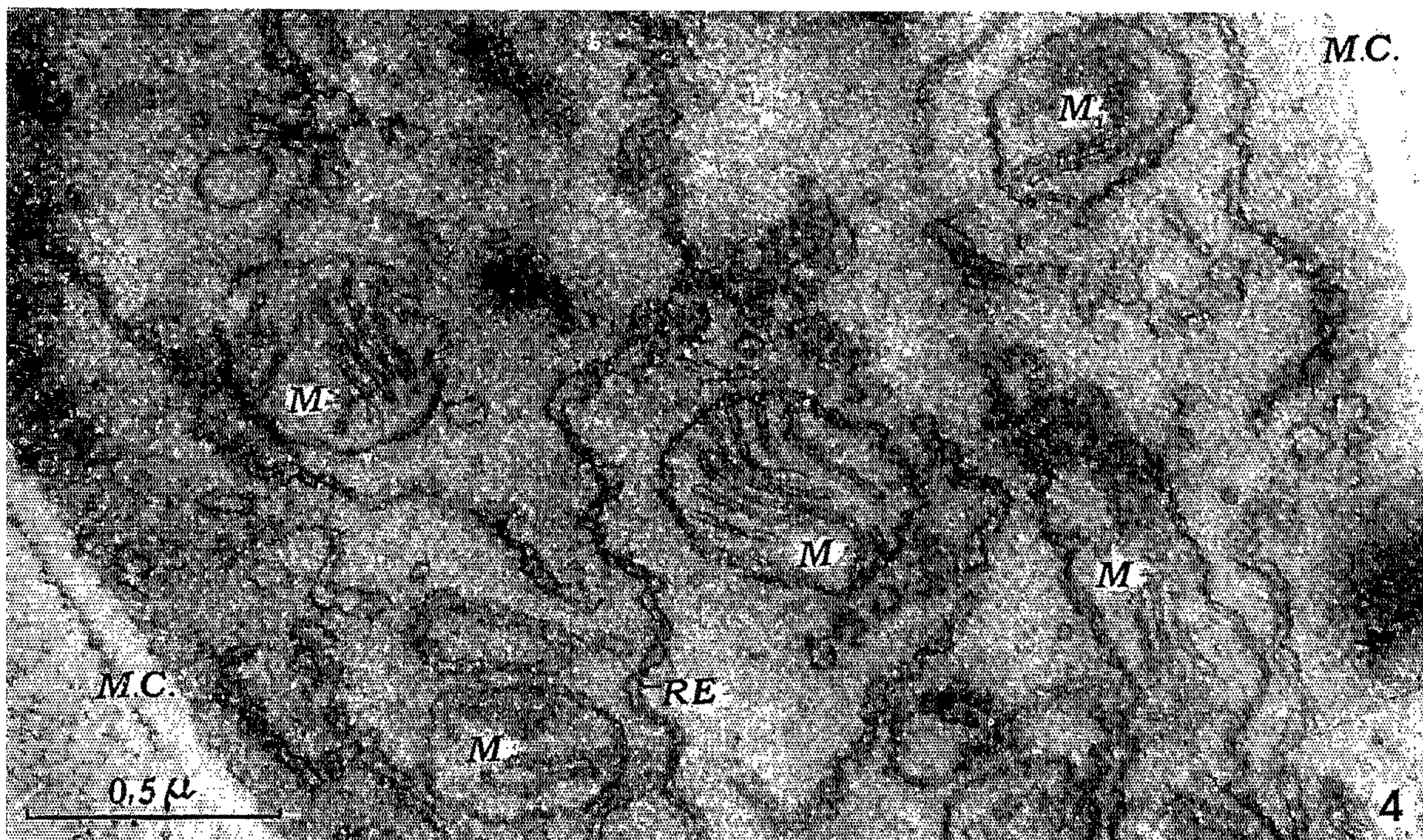
Fig. 3 (G × 56 000). — Souche *s*; région apicale d'une hyphe du front de croissance.

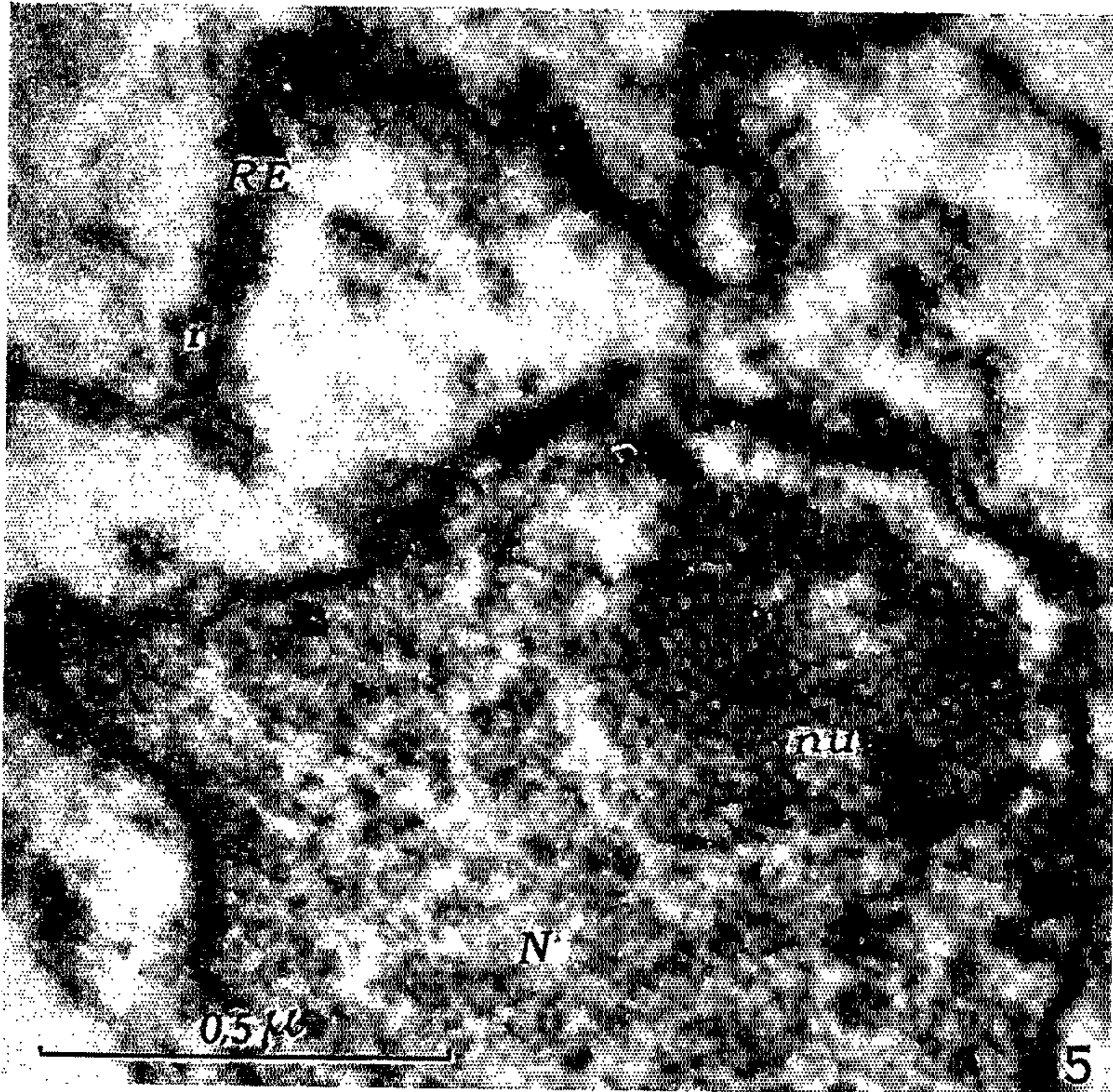
Fig. 4 (G × 55 000). — Souche *s*; très jeune hyphe.

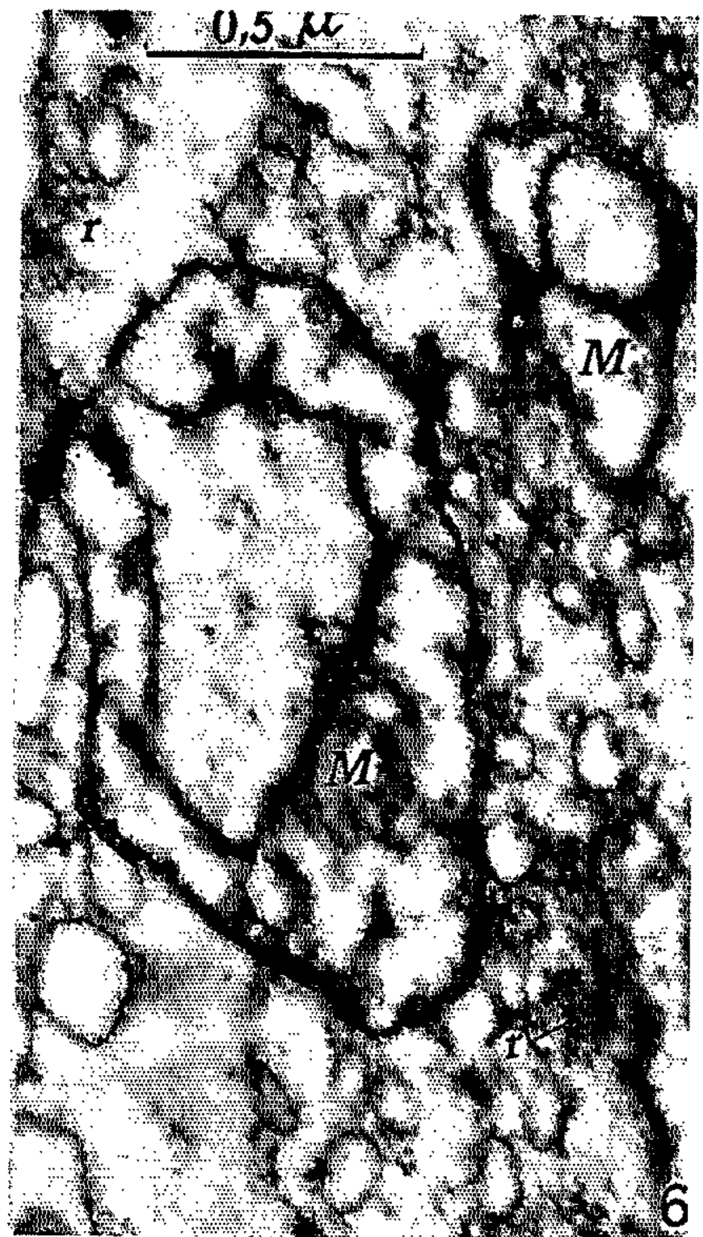

0,5 μ
N
N
N
N
RE
RE
1

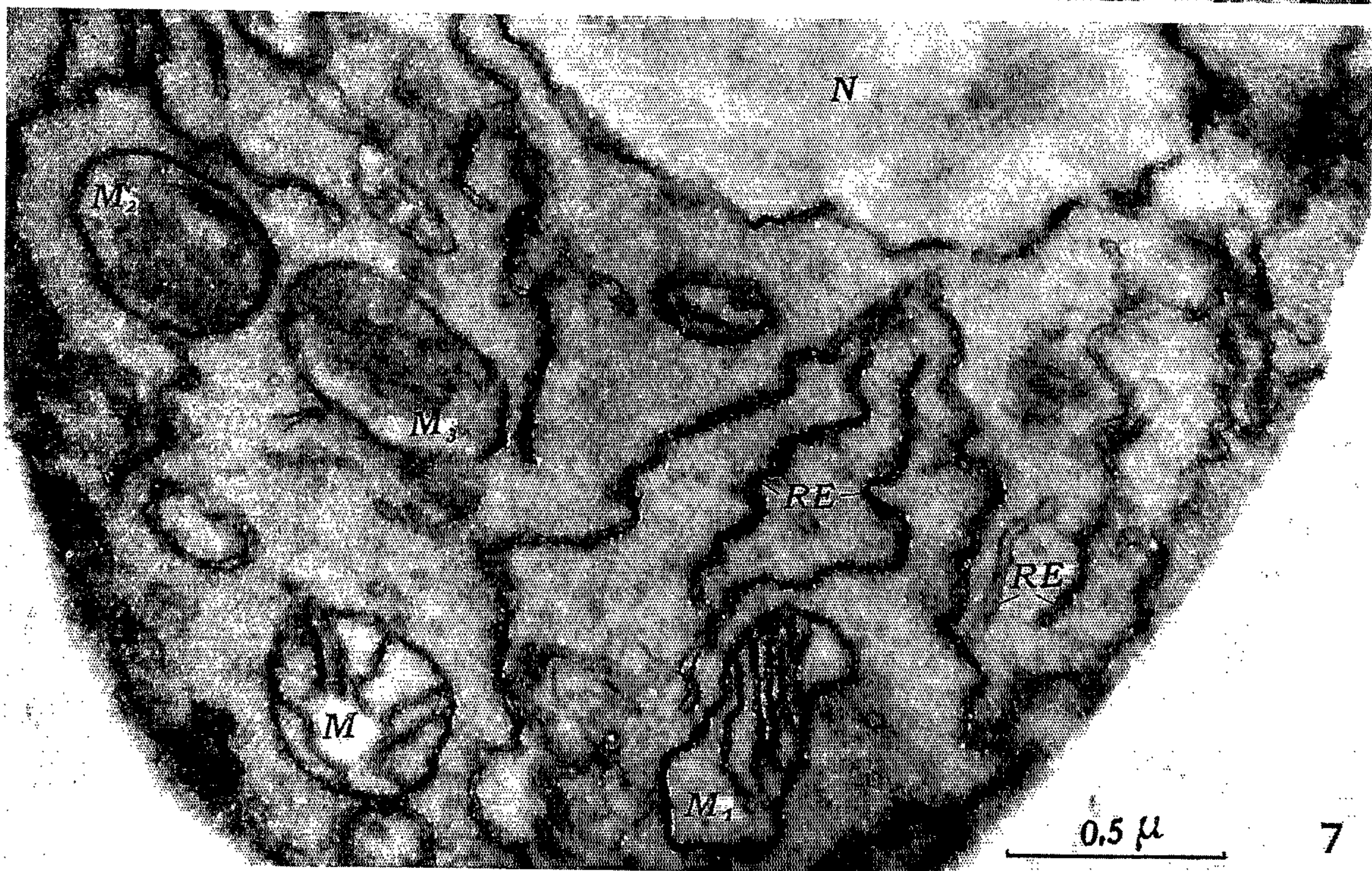

N
N
N
RE
0,5 μ

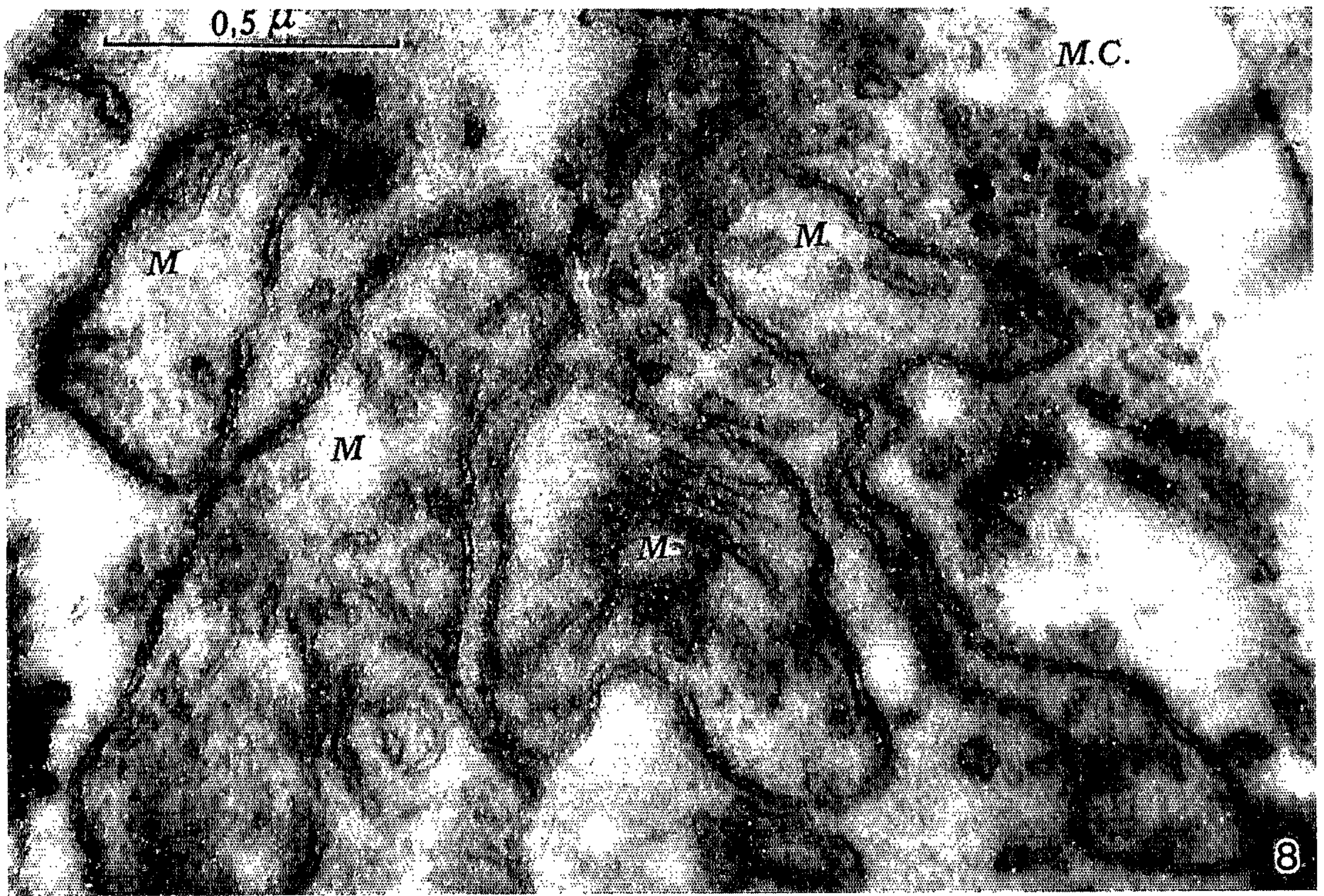

0,5 μ
M
r
r
r
Mi
M
M
3

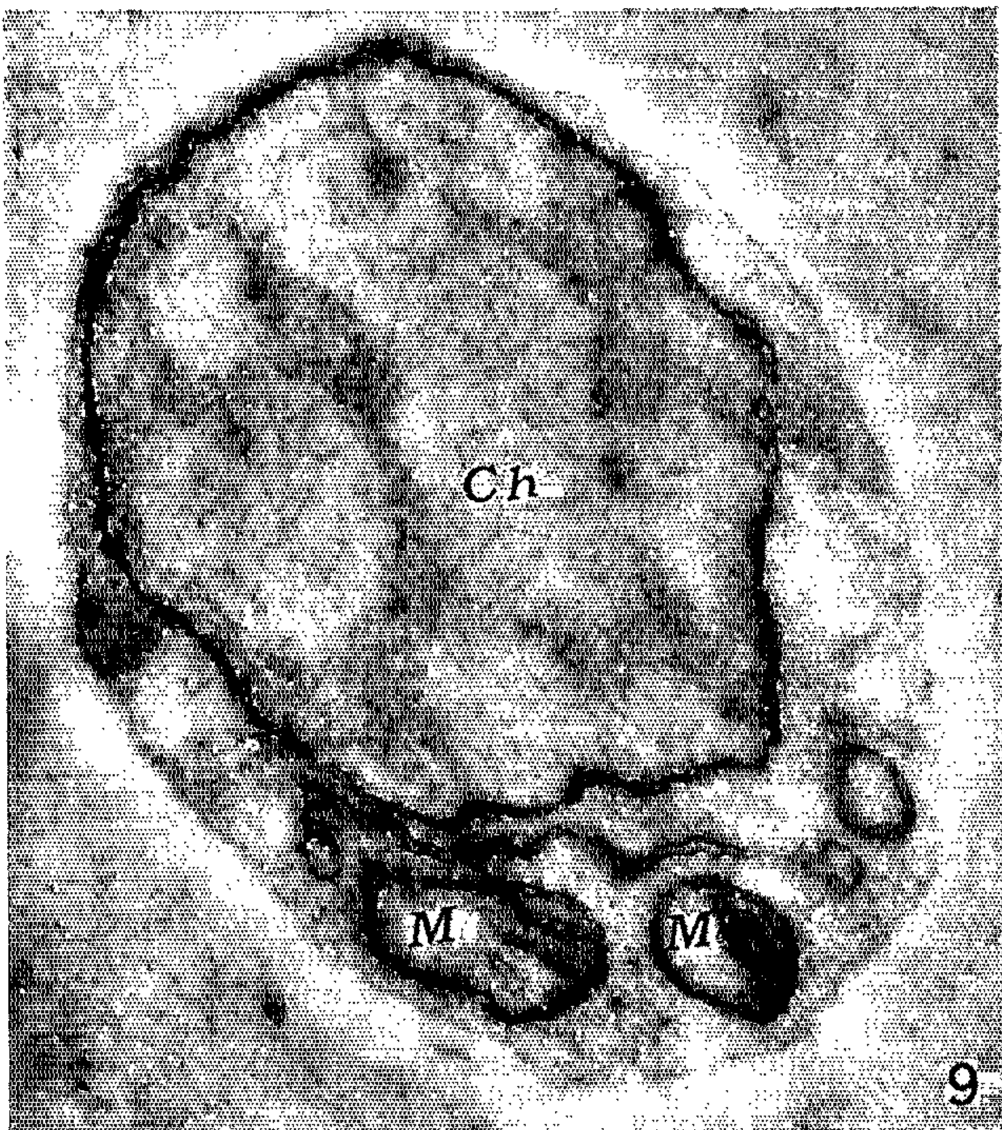

M.C.
M_1
M
M
M
M.C.
RE
M
0,5 μ
4


RE
r
nu
N
0,5 μ
5


0,5 μ
r
M
M
r
6


N
M2
M3
RE
RE
M
M1
0,5 μ
7


0,5 μ
M.C.
M
M
M
M
8


Ch
M
M
9

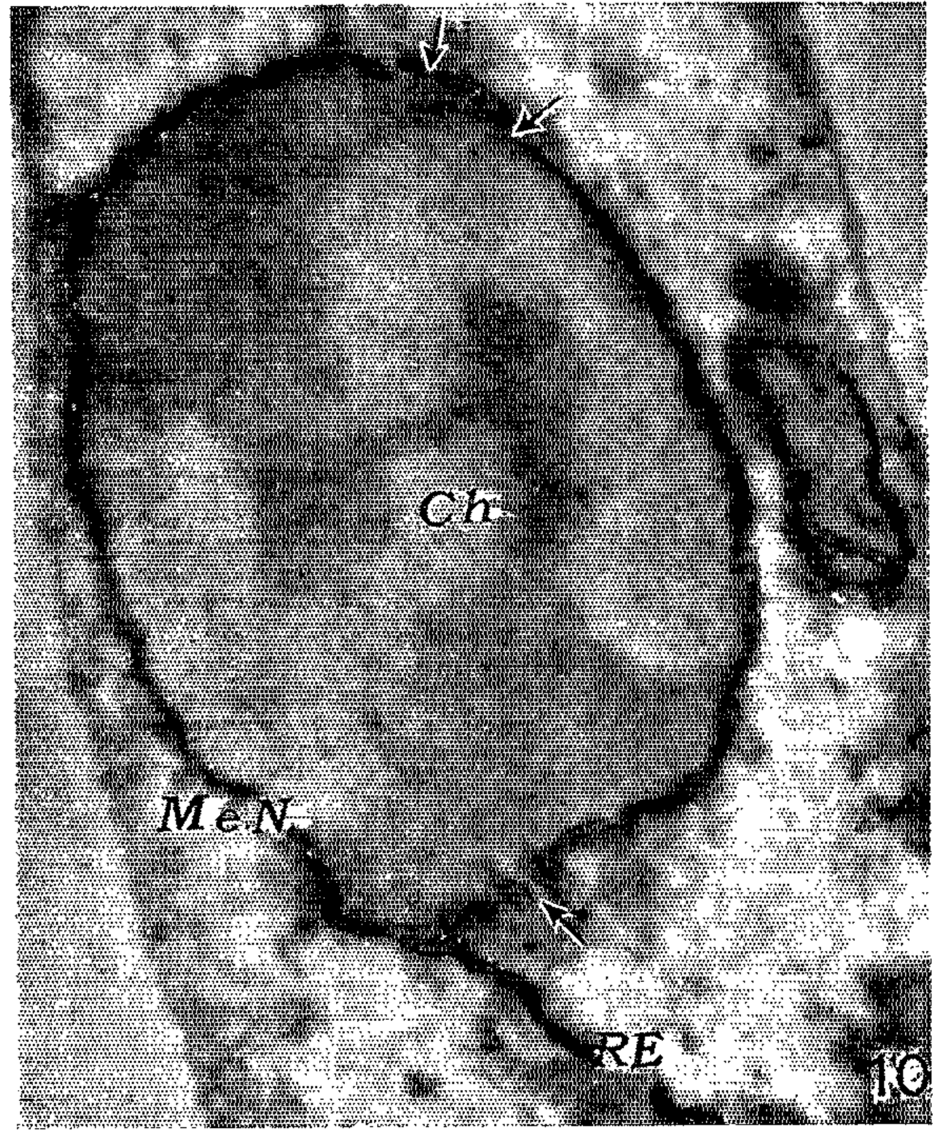

Ch
Me.N.
RE
10

Fig. 5 (G × 75 000). — Souche S; hyphe beaucoup plus âgée que dans les figures précédentes.
Fig. 6 (G × 46 750). — Souche *s*; hyphe relativement âgée.
Fig. 7 (G × 49 000). — Souche *s*; très jeune hyphe.
Fig. 8 (G × 70 000). — Souche *s*; hyphe relativement âgée.
Fig. 9 (G × 49 000). — Souche s^S; éléments chromosomiques visibles dans le noyau sous forme d'aires claires, nettement individualisées (prophase ?).
Fig. 10 (G × 42 000). — Souche *s*; noyau à chromosomes individualisés (prométaphase ?). Rupture nette de la membrane nucléaire (flèches).

endoplasmique de granules denses de 15 à 20 mμ de diamètre. De petits amas de formations similaires, mais généralement de plus petite taille (12-15 mμ) sont aussi observables çà et là dans le cytoplasme (*fig.* 6, r). La taille et la « densité » de ces granules permettent de les assimiler à des particules de ribonucléoprotéines (grains de Palade, ribosomes), si souvent décrites dans les cellules animales ou végétales; chez les Champignons ces particules ont été bien observées chez *Neurospora* [(6), (7)] et *Allomyces* (8) dans des travaux alliant les techniques cytochimiques et infrastructurales.

Dans la partie apicale des hyphes, on observe un contenu très dense, assez riche en ribosomes, dans lequel les différents éléments cellulaires, mitochondries, réticulum endoplasmique et, parfois même noyaux, se distinguent difficilement (*fig.* 3). Examinées au microscope photonique de telles régions se montrent fortement basophiles, basophilie qui peut être déplacée par l'action de la ribonucléase.

Au cours de ce travail nous avons examiné les souches S, *s*, s^S qui présentent des phénomènes d'incompatibilité cellulaire (formation de barrage entre S et *s*), déterminés par des facteurs d'hérédité cytoplasmique doués de pouvoir infectant [(9), (10)]; aucune différence infrastructurale n'a été, jusqu'à présent, observée entre ces trois souches.

(1) A. Christensen et G. B. Chapman, *Expl. Cell Res.*, 18, 1959, p. 576.
(2) J. André, *J. Ultrastruct. Res.*, 2, 1959, p. 288.
(3) Y. Yotsuyanagi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1522.
(4) A. J. Shatkin, *Trans. New-York Acad. Sc.*, 21, 1959, p. 446.
(5) A. J. Shatkin et E. L. Tatum, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 446.
(6) M. Zalokar, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 609.
(7) M. Zalokar, *Expl. Cell Res.*, 19, 1960, p. 114 et 559.
(8) B. Blondel et G. Turian, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 7, 1960, p. 127.
(9) G. Rizet, *Rev. Cytol. et Biol. végét.*, 13, 1952, p. 51.
(10) J. Beisson-Schécroun, *Incompatibilité cellulaire et interactions nucléoplasmiques dans les phénomènes de « barrages »* (*Thèse Docteur ès sciences*, Paris, 1962).
(11) J. H. Luft, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 799.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action inhibitrice de l'eau lourde sur le clivage et la morphogenèse du germe de* Pleurodeles waltlii (*Amphibien Urodèle*). Note (*) de M. **Jean-Claude Beetschen** et Mlle **Annie Dubost**, transmise par M. Albert Vandel.

Une série de travaux récents a mis en évidence la multiplicité des effets de l'eau lourde sur des systèmes biologiques très variés [(1) à (5)]. Dès 1935, Ussing (6) avait signalé une action inhibitrice du D_2O sur le clivage de l'œuf de Grenouille. A notre connaissance, ces expériences n'ont pas eu de suites. Nous les avons reprises, en les étendant, sur l'œuf de Pleurodèle. L'action de concentrations variées en eau lourde a été étudiée comparativement, aux divers stades du développement, sur un matériel à la fois abondant et homogène.

Les germes, débarrassés de leurs enveloppes externes et protégés seulement par leur chorion, ont été immergés dans du liquide physiologique de Holtfreter dilué au 1/10e, et contenant de l'eau lourde dans la proportion (en volumes) de 10, 20, 25, 30, 40 ou 50 %. Les témoins des mêmes lots ont été placés dans du Holtfreter normal au 1/10e. Les stades du développement sont désignés selon la table chronologique de Gallien et Durocher (7).

Dans l'ensemble, au fur et à mesure de leur développement, les germes peuvent supporter une concentration *c* d'eau lourde de plus en plus élevée, pendant des durées croissantes. D'autre part, à un même stade, leur sensibilité peut varier selon les pontes, toutes choses étant égales d'autre part.

Dans un premier groupe d'expériences, les œufs fécondés insegmentés ont été placés dans une solution à 30 % d'eau lourde, 1 h à 1 h 30 mn avant le début de la formation du premier sillon de clivage des témoins, c'est-à-dire peu avant l'amphimixie (8). Pour les durées supérieures à 1 h, le « présillon dépigmenté » (9) apparaît sur les œufs traités avec un retard de 5 mn environ. Il a un aspect très variable, irrégulier, multiple, interrompu ou fourchu et peut même prendre par endroits une forme circulaire. Le clivage est ensuite anarchique et peut se poursuivre quelque temps, après un traitement d'une durée totale de 4 h 30 mn, les témoins se trouvant alors au stade 8 blastomères. Pour une *c* de 25 %, le clivage est encore irrégulier mais les présillons sont moins anarchiques. Par contre, pour une *c* de 40 %, la pigmentation de l'œuf devient très irrégulière et la segmentation ne débute même plus.

Le cortex de l'œuf paraît donc modifié d'emblée par le traitement.

Pour une *c* moins élevée (20 %) agissant au stade 2 blastomères, la segmentation est encore irrégulière, mais on peut caractériser le stade de presque tous les œufs. Cependant, remis dans une solution normale au

bout de 4 h, les germes traités se développent en gastrulas abortives à gros bouchon vitellin et ectoderme nécrosé.

A une *c* de 30 à 50 %, l'eau lourde inhibe fortement la gastrulation. Si les germes ont déjà atteint le stade 8 *a* au début du traitement, l'encoche blastoporale peut continuer à se creuser et un gros bouchon vitellin peut parfois se former, même en présence de 50 % de D_2O. Mais après 24 h de traitement les nécroses deviennent importantes et entraînent la mortalité des germes dans les heures ou les jours suivants, selon la *c* utilisée.

Les effets de l'eau lourde sur la neurulation ont été étudiés en faisant débuter son action au stade 13, les contours de la future plaque neurale étant alors dessinés par la pigmentation. On a utilisé ici une *c* de 40 ou 50 %. Au bout de 24 h, les témoins ont terminé leur neurulation (stades 20 et 21). Par contre, la fermeture de la gouttière neurale des embryons traités n'est pas encore achevée (stade 18). Les bourrelets neuraux présentent souvent des nécroses diffuses. Pour les pontes les moins sensibles, l'achèvement de la neurulation reste cependant possible, quoique très lent, dans le milieu à base d'eau lourde. Au bout de 3 jours, pour une *c* de 40 %, les embryons parviennent enfin au stade 22, les témoins se trouvant alors au stade 27. Mais la morphologie des germes est anormale. Pour une *c* de 50 %, l'achèvement de la neurulation n'est plus possible, des nécroses généralisées provoquent une mortalité rapide. Après un traitement limité à 24 h, les germes traités pendant la neurulation peuvent reprendre leur développement dans un milieu normal. Nécrosés ou non, ils présentent par la suite de graves hypomorphoses (microcéphalie, microphtalmie, réduction des branchies), ainsi que des ascites abdominales.

Enfin, si le traitement débute seulement aux stades du bourgeon caudal (stades 22 et suivants), la différenciation des germes est encore altérée. L'allongement du corps, ainsi que la croissance de la queue et des branchies, sont ralentis ou inhibés. La circulation et l'excrétion sont troublées. Les embryons deviennent microcéphales, microphtalmes, cyphosés.

Discussion des résultats. — La rapidité et la réversibilité de l'action du deutérium, notées sur l'œuf d'Oursin [(4), (5)], ne semblent pas se retrouver chez l'œuf d'Amphibien; le volume et la constitution chimique de ce dernier font certainement obstacle à des échanges hydriques rapides. L'étude cytologique en cours permettra de préciser les modalités de l'altération du clivage de l'œuf par l'eau lourde. Si l'appareil mitotique est vraisemblablement atteint, le cortex montre des transformations importantes qui pourraient elles-mêmes se trouver directement à l'origine des anomalies de la segmentation. Par contre, l'inhibition des mouvements morphogénétiques de la gastrulation et la neurulation relève certainement de causes différentes, ces phases du développement étant caractérisées par une très faible activité mitotique. Après la neurulation les mitoses reprennent leur importance, dans l'organogenèse, et les inhibitions de

croissance peuvent certainement s'expliquer, au moins en partie, par une action directe sur les proliférations cellulaires.

On peut cependant attribuer à un facteur initial commun l'origine de ces diverses perturbations, d'après les suggestions récentes de Gross et Spindel ([4]). Selon ces auteurs, l'hydrogène jouerait un rôle important dans les liaisons entre molécules protéiques, et sa substitution par le deutérium entraînerait des transformations structurales des colloïdes cytoplasmiques, les phénomènes d'hydratation des macromolécules étant eux-mêmes modifiés par la substitution de D_2O à H_2O. Au total, le deutérium stabiliserait les protéines. Cet accroissement de la rigidité du cytoplasme, qui rend compte de l'action antimitotique observée au cours du clivage de l'œuf d'Oursin, nous paraît également susceptible d'expliquer l'action du deutérium sur le morphochoresis. Les mouvements et les déformations cellulaires qui caractérisent ce dernier impliquent des modifications des contacts intercellulaires. Si le deutérium renforce les liaisons intermoléculaires ([1]), on conçoit que la stabilisation des protéines de la matrice intercellulaire et du plasmolemme inhibe, par conséquent, les mouvements morphogénétiques. On sait déjà que la viscosité du cytoplasme fondamental augmente considérablement en présence d'eau lourde ([4]). Cet accroissement de viscosité paraît également matérialisé dans nos préparations par la présence d'un certain nombre d'anaphases à chromosomes adhésifs.

En résumé, une action du deutérium sur les liaisons intermoléculaires permettrait de rendre compte des divers phénomènes observés sur le germe d'Amphibien, que les altérations mitotiques n'expliquent pas tous.

D'autre part, selon Ranzi ([10]), la végétalisation des germes d'Oursin et d'Amphibien serait liée à une stabilisation des protéines de structure. Les gastrulas et les neurulas abortives que nous avons obtenues ont effectivement un aspect nettement végétalisé.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 84, 1960, art. 16, p. 573-781.
(2) B. Cagianut, *Experientia*, 5, 1949, p. 48.
(3) J. Lavillaureix, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 622.
(4) P. R. Gross et W. Spindel, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 84, 1960, p. 745.
(5) P. R. Gross et W. Spindel, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 90, 1960, p. 500.
(6) H. H. Ussing, *Skand. Arch. Physiol.*, 72, 1935, p. 192.
(7) L. Gallien et M. Durocher, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 91, 1957, p. 97.
(8) M. Labrousse, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 493.
(9) P. Sentein, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3130.
(10) S. Ranzi, *Ann. Biol.*, 3e série, 33, 1957, p. 523.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Utilisation de routine d'un grand ordinateur électronique dans l'analyse mathématique des résultats en biologie expérimentale.* Note (*) de MM. **Edvart Sakiz** et **Roger Guillemin**, présentée par M. Robert Courrier.

Intérêt de l'utilisation d'un ordinateur électronique (Bull, Gamma ET) dans l'analyse statistique de certains problèmes d'endocrinologie, avec surtout la possibilité, pour le biologiste, d'écrire lui-même ses programmes par autoprogrammation (AP 2).

Ce laboratoire a rapporté dans plusieurs Notes ses premiers résultats dans le cadre d'un programme étudiant le contrôle neurohumoral hypothalamique de la sécrétion des hormones antéhypophysaires LH (hormone de lutéinisation) et TSH (hormone thyréotrope). Dans ces deux programmes expérimentaux, les résultats obtenus avec les critères utilisés pour mesurer les activités hormonales LH et TSH [variations de la concentration en acide ascorbique de l'ovaire lutéinisé d'une part (1), variations de la concentration dans le sang périphérique des hormones thyroïdiennes marquées avec ^{131}I d'autre part (2)], ont conduit à la décision d'utiliser dans chaque cas l'analyse de covariance pour l'expression des résultats définitifs (moyennes ajustées), pour l'analyse statistique de leur validité et pour celle de la signification des différences relevées d'un groupe expérimental à un autre.

La décision d'utiliser l'analyse de covariance sur les résultats d'une expérience ou d'une série d'expériences n'est pas prise légèrement et ne va pas sans poser de nombreux problèmes. Il faut d'abord montrer qu'il existe une relation linéaire, tout au moins dans certaines limites, entre la variable dépendante et la variable indépendante; ensuite, pour chaque expérience, il faut étudier l'homogénéité des pentes (coefficients de régression) des n groupes expérimentaux, puis l'homogénéité des variances de ces n groupes. Il faut également montrer l'absence d'action des traitements sur la variable indépendante. Ensuite peut continuer l'analyse de covariance et les divers tests et comparaisons multiples des moyennes ajustées des n groupes.

D'autre part, peut se poser le problème du traitement des données originales. Dans le cas d'hétéroscédasticité, soit des tangentes, soit des variantes, on considère alors les transformations classiques (X, log Y) (log X, log Y), $(\sqrt{X}, \sqrt{Y})$, $(\sqrt{X + 0,5})$, $(\sqrt{Y + 0,5})$, (log X + 1, log Y + 1) transformations préconisées par Bartlett (3). Dans le cas du comptage de ^{131}I, la distribution suit la loi de Poisson et une transformation des données originales devient indispensable. Si, en plus de tous ces problèmes, on doit étudier le protocole statistique optimal d'une expérience montée à dessein en blocs randomisés (randomized blocks), on se rend facilement compte de la somme considérable de calculs que nécessite la moindre

expérience. Une expérience sur 100 animaux en 20 groupes expérimentaux montée en cinq blocs randomisés prend cinq fois 2 h 30 mn de travail de laboratoire (chirurgie, biochimie ou comptage de radioactivité); l'analyse complète des résultats bruts prend 4 à 5 jours sur une machine à calculer rapide et à tabulateurs multiples (type Monroe 88 N), avec la possibilité inhérente aux opérateurs et aux opérations de nombreuses erreurs de calculs, souvent difficiles à déceler, malgré de multiples vérifications et toujours longues à corriger.

Nous avons décidé de mettre à profit la présence au Collège de France d'un grand ordinateur électronique (Bull, Gamma ET) pour explorer la possibilité de lui faire exécuter de routine tous ces calculs. Par auto-programmation (AP 2) en langage symbolique pur, nous avons mis au point un programme de calcul pour l'ordinateur qui, avec les sous-programmes existant (racines, log 10, etc.) nous permet d'obtenir en quelques minutes d'exploitation machine et en 15 mn environ, si nous incluons l'implantation du programme généré, les renseignements suivants :

1° analyse de l'homogénéité des pentes des droites de régression;

2° analyse de l'homogénéité des variances $S^2(Y_1^n)$ pour chacun des *n* traitements;

3° analyse de covariance sur les données originales X et Y;

4° les facteurs F (variance ratios) pour l'ensemble des traitements;

5° les coefficients de régression *b*, individuels (par traitements) et composite;

6° les carrés moyens, brut et ajusté pour chaque traitement et pour l'erreur;

7° l'efficacité (en pour-cent) de l'analyse de covariance par rapport à une analyse de variance simple;

8° le gain d'efficacité par l'étude en blocs randomisés;

9° les moyennes ajustées (pour chacun des *n* traitements) avec leurs erreurs standards;

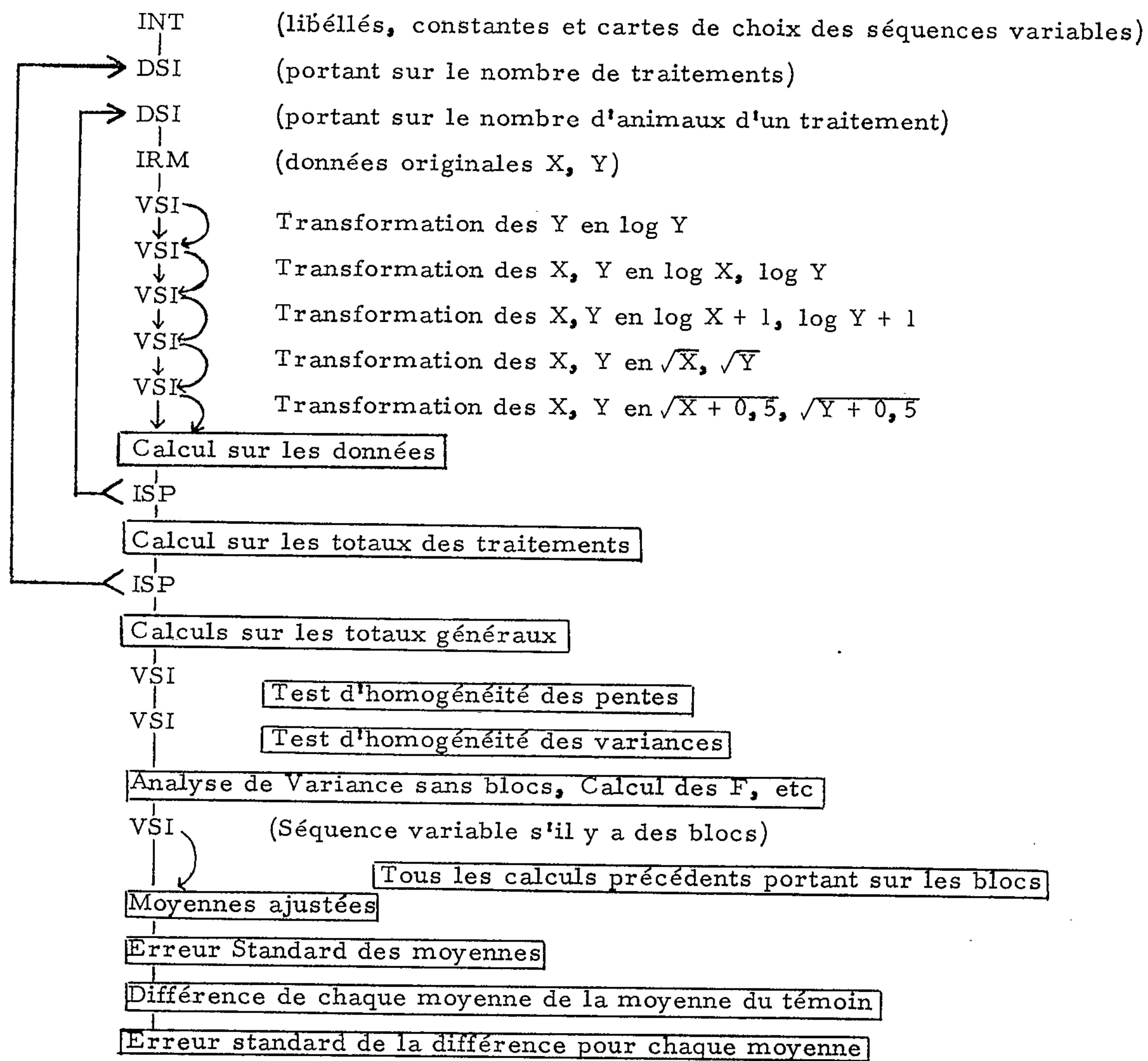
10° la différence entre chaque moyenne et la moyenne du groupe témoin;

11° l'erreur standard de la différence pour chaque comparaison;

12° au choix, et par la simple introduction d'une carte d'ordre par séquence choisie : tous les résultats ci-dessus de 1° à 11° après transformations des données originales en l'une ou l'autre des formes suivantes : *a*. X, log Y; *b*. log X, log Y; *c*. $\sqrt{X}$, $\sqrt{Y}$; *d*. $\sqrt{X + 0,5}$; $\sqrt{Y + 0,5}$; *e*. log X + 1, log Y + 1.

L'organigramme correspondant à ce programme est reproduit en ses grandes lignes dans le tableau I, en langage symbolique AP 2 du système Bull. Le programme est assez souple pour pouvoir étudier dans une même expérience un nombre quelconque de traitements et de pouvoir analyser les résultats avec un nombre variable d'animaux par traitement même si ce nombre varie d'un traitement à l'autre.

Tableau I.



INT: Introduction; DSI: début séquence itérative; IRM: introduction rangement mémoire. Permet d'introduire une séquence de données; VSI: séquence variable; ISP: fin d'une séquence itérative.

Dans l'exploitation de ce programme, les ordres sont prévus qui permettent de sortir des séquences de calcul et d'imprimer certains résultats partiels que nous pouvons à volonté utiliser par la suite pour des calculs spéciaux que peuvent nécessiter ou suggérer tels plans expérimentaux particuliers.

Conclusions. — Ce que nous avons présenté ici n'est qu'un modèle simple d'un programme d'analyse statistique classique. Il est bien évident que chaque groupe d'investigateurs a ses propres problèmes qu'il voudra résoudre par sa propre méthode. Ce que nous avons voulu montrer c'est qu'il se justifie pleinement pour le biologiste de faire appel aux ordinateurs électroniques pour l'analyse de ses résultats. Il y gagne non seulement du temps, mais encore une certitude irremplaçable d'absence d'erreurs et, en plus, la possibilité d'une étude beaucoup plus complète de ses résultats. Enfin, nous avons pu voir qu'après quelques heures d'initiation à l'autoprogrammation, le biologiste peut écrire lui-même ses programmes, ce qui permet de les modifier au fur et à mesure des besoins changeants d'un projet de recherche (4).

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) R. Courrier, R. Guillemin, M. Jutisz, E. Sakiz et P. Ascheim, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 922.

(2) J. M. Mc Kenzie, *Endocrinology*, 63, 1958, p. 372.

(3) M. S. Bartlett, *Biometrics*, 3, 1947, p. 3952.

(4) Ces travaux ont été subventionnés par des fonds de recherche en provenance du C. N. R. S. (Centre National de la Recherche Scientifique), de Population Council, Rockefeller Institute, et du Ministère américain de la Santé (USPH A 5534).

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France, Paris.*)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Influence du degré de polymérisation des acides ribonucléiques sur leur réaction avec les colorants basiques.* Note (*) de Mlle **Marianne Semmel** et M. **Joseph Huppert**, présentée par M. Pierre Lépine.

Le mélange RNA-colorant présente des variations de métachromasie et de densité optique en fonction du rapport des concentrations. La réaction diffère selon le RNA utilisé et permet de préciser l'état de ce dernier.

Les colorants basiques, la pyronine (Py) et le bleu de toluidine (BT) sont employés en histochimie, surtout depuis les travaux de Brachet et coll., pour la localisation des acides nucléiques dans les cellules. Nous avons étudié par spectrophotométrie la réaction in vitro de ces colorants avec le RNA global et avec les différentes fractions du RNA cellulaire.

Les colorants (marque R. A. L.) ont été purifiés par lavages répétés au chloroforme. Le RNA de cellules d'ascite Krebs 2 de la souris ou d'embryon de poulet de 10-12 jours a été extrait par le phénol en présence de bentonite [1] et précipité par l'éthanol. Le fractionnement du RNA a été obtenu par ultracentrifugation en gradient de saccharose [2]. Les réactions avec les colorants ont été faites dans du tampon phosphate pH 7 0,02 M (cependant les variations dues au pH, entre pH 5 et 7, et à la moralité, entre 0,01 et 0,1 M sont négligeables). Le RNA a été utilisé à des concentrations entre 8 et 120 μg/ml (72 à 400 μM nucléotides). La Py aux concentrations utilisées (24 à 99 μM) présente un maximum d'absorption à 5 500 Å, le BT (3,8 à 28 μM) à 6 300 Å (orthochromasie).

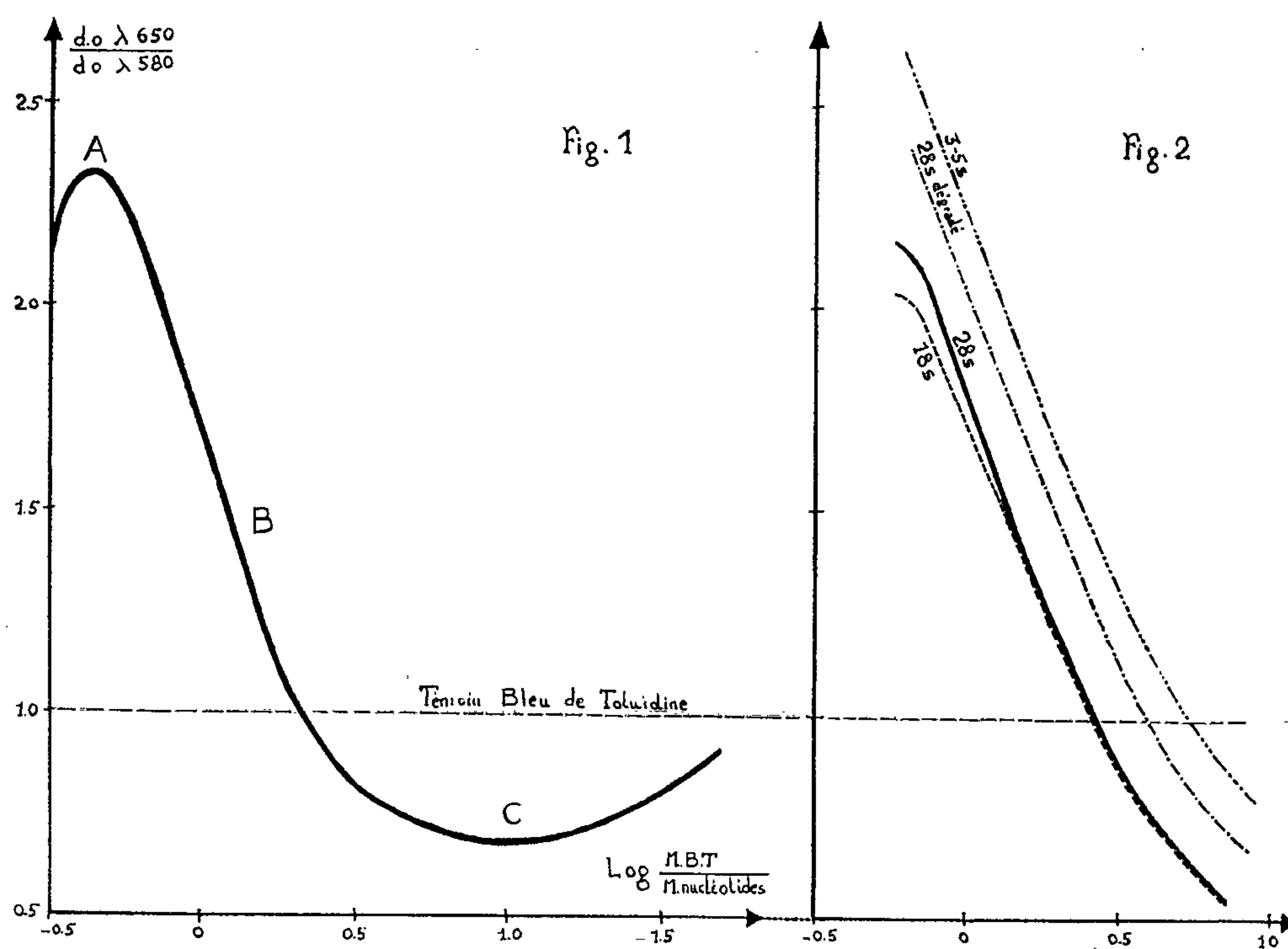
En ajoutant à des quantités constantes de RNA, des quantités croissantes de colorants, on observe d'abord un déplacement du maximum d'absorption vers 5 600 Å (Py) et 6 500 Å (BT) (métachromasie négative), puis un autre déplacement du maximum d'absorption vers 5 100 Å (Py) et 5 800 Å (BT) (métachromasie positive) en passant par un équilibre où l'absorption est la même aux trois longueurs d'ondes auxquelles on a fait les mesures d'ortho- et de métachromasie. Enfin, quand le colorant est en grand excès, il se forme progressivement un précipité insoluble du complexe RNA-colorant.

La figure 1 représente la métachromasie (rapport d'absorption à 6 500 Å sur 5 800 Å) pour le BT en fonction du rapport de la concentration en colorant sur la concentration du RNA. Le segment A de la courbe correspond à la métachromasie négative (excès de RNA), le segment B au développement de la métachromasie positive, et le segment C à la formation du précipité et au retour à l'absorption du colorant restant.

En variant les concentrations de RNA pour une quantité constante de colorant on observe, en plus du changement de longueur d'onde du maximum d'absorption, une variation de la valeur de cette absorption. Ainsi

un mélange RNA-colorant contenant une forte concentration de RNA (120 µg/ml) a une densité optique plus faible que le colorant seul (effet hypochrome). Pour des concentrations de RNA entre 40 et 60 µg/ml la densité optique est plus forte (effet hyperchrome). Pour des concentrations encore plus faibles on observe un nouvel effet hypochrome qui diminue avec la dilution du RNA.

Si au lieu de RNA global, on utilise des fractions ayant des constantes de sédimentation de 28, 18, et 3-5 S_{20}, on constate dans la zone de faibles concentrations que chaque RNA réagit différemment avec les colorants. La différence porte sur le segment B de la courbe 1 (développement de la



métachromasie positive), à la fois sur la pente et sur la valeur pour laquelle la métachromasie du témoin est dépassée. Plus le RNA est polymérisé, plus la concentration relative de colorant doit être grande pour provoquer le changement de métachromasie négative en métachromasie positive, et plus l'effet hypochrome est marqué. La différence est faible entre les fractions 28 S et 18 S, plus marquée pour le RNA partiellement digéré par la RNase et importante pour le RNA soluble (3-5 S) (*fig.* 2) ni un RNA complètement dégradé par la RNase ni les nucléotides ne réagissent avec les colorants.

Dans les mélanges de RNA ribosomial avec le RNA soluble, les variations de courbes sont proportionnelles à la quantité de ce dernier. Ceci permet dans une préparation de RNA de déterminer, soit sa teneur en RNA soluble,

soit, en connaissant la proportion de RNA soluble, le degré de polymérisation du RNA ribosomial, ou sa dégradation éventuelle.

Discussion. — Les phénomènes de métachromasie sont interprétés comme l'expression d'une interaction des molécules du colorant avec formation de polymères. Michaelis ([3]) a montré que l'augmentation de la concentration du BT de 10 à 100 μM provoque l'apparition de métachromasie positive qui correspondrait à un changement d'équilibre entre les formes monomère et dimère du colorant. Nous avons constaté que la dilution des colorants (BT et Py) jusqu'à la limite de mesure (1 μM) provoque l'apparition d'une métachromasie négative similaire à celle observée avec un excès de RNA. Il semble donc que ces colorants se trouvent en réalité en équilibre entre trois formes : monomère, dimère (forme monomère de Michaelis) et des polymères multiples.

Les colorants utilisés se fixent sélectivement sur le P des polyphosphates ([3]). On peut supposer que sur une chaîne polyphosphatidique longue cette fixation se fait d'abord au hasard à des distances telles qu'il n'y a plus d'interaction entre les molécules du colorant, d'où absorption correspondante au monomère. Puis au fur et à mesure de la saturation de P apparaîtraient les polymérisations du colorant avec les changements d'absorption correspondants. A concentration égale, la polymérisation du colorant commencerait à apparaître pour des quantités de colorant d'autant plus faibles que la chaîne de RNA serait plus courte. Mais il est impossible d'affirmer que d'autres propriétés du RNA, telles que la structure secondaire et la composition en bases n'interviennent pas dans la réaction colorée.

Des recherches ultérieures permettront peut-être d'élucider ces relations, mais dès maintenant la réaction colorée permet d'évaluer facilement l'état du RNA dans une préparation donnée.

(*) Séance du 14 mai 1962.

([1]) H. Fraenkel-Conrat, B. Singer et A. Tsugita, *Virology*, 14, 1961, p. 54-58.

([2]) K. Mac Quillen, R. B. Roberts et J. J. Britten, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 45, 1959, p. 1437.

([3]) L. Michaelis, *Cold Spring Harbour Symposia*, 1947, p. 131-143.

(*Service des Virus, Institut Pasteur, Paris.*)

ENZYMOLOGIE. — *Mise en évidence de constituants possédant une activité estérasique dans les préparations de streptokinase.* Note (*) de Mlle **Christiane de Vaux Saint-Cyr**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les préparations de streptokinase renferment des constituants possédant une activité estérasique vis-à-vis de l'acétate de β-naphtyle. Cette hydrolyse a été étudiée en fonction du temps d'incubation, du pH et de différents inhibiteurs.

Tillet et Garner [1] ont montré que des filtrats de culture de streptocoques hémolytiques peuvent lyser des caillots de sang en présence d'un facteur du sérum humain. Celui-ci a été identifié au plasminogène [2], et le produit bactérien induisant la lyse de la fibrine a été appelé streptokinase [3]. Il a été admis jusqu'à présent que la streptokinase est capable de catalyser la transformation du plasminogène en plasmine, mais qu'elle n'a ni activité estérasique ni activité protéolytique propre. Pourtant Hagan et coll. [4] et Roberts [5] ont constaté que la courbe d'activation du plasminogène par la streptokinase fait penser à un phénomène d'ordre enzymatique. Nous avons cherché à nous rendre compte si les préparations purifiées de streptokinase possèdent une activité enzymatique susceptible de provoquer cette activation et nous avons montré qu'elles renferment une estérase carboxylique qui hydrolyse l'acétate de β-naphtyle.

1. *Mise en évidence d'une activité estérasique dans les préparations de streptokinase après électrophorèse en gélose.* — Nous avons étudié l'activité estérasique de préparations purifiées de streptokinase provenant, soit de la Société Diamant (France), soit des laboratoires Lederle (U. S. A.). Des quantités de 250 μg de streptokinase sont soumises à l'électrophorèse simple en gélose, effectuée dans les conditions habituelles [6]. Une fois l'électrophorèse terminée, les protéines sont colorées par le noir Amide [7] et les substances possédant une activité estérasique sont mises en évidence après séjour dans le milieu d'incubation composé d'acétate de β-naphtyle et d'orthodianizidine diazotée [8]. Les sites possédant une activité estérasique se colorent en rouge violacé. Les préparations de streptokinase de Lederle montrent les images suivantes :

La coloration au noir Amide (*fig.* 1 *a*) révèle quatre constituants protéiques principaux de mobilités différentes : un très faible dans la zone des α_1-globulines, un dans la zone des α_2-globulines, un dans celle des β_1-globulines et le dernier dans celle des β_2-globulines. Deux de ceux-ci ont une activité estérasique très nette (*fig.* 1 *b*) : ce sont les constituants des zones α_2 et β_1. Les préparations de streptokinase de la Société Diamant ne possèdent qu'une seule zone d'activité estérasique, mais elle est plus diffuse et s'étend pratiquement dans toute la région des α_2 et α_1-globulines (*fig.* 2).

2. *Mesure de l'activité estérasique de la streptokinase.* — L'activité estérasique de la streptokinase (Diamant) est mesurée par l'hydrolyse de l'acétate de β-naphtyle au bain-marie à 37°C et l'extinction à 328 mμ traduit la quantité de β-naphtol libéré.

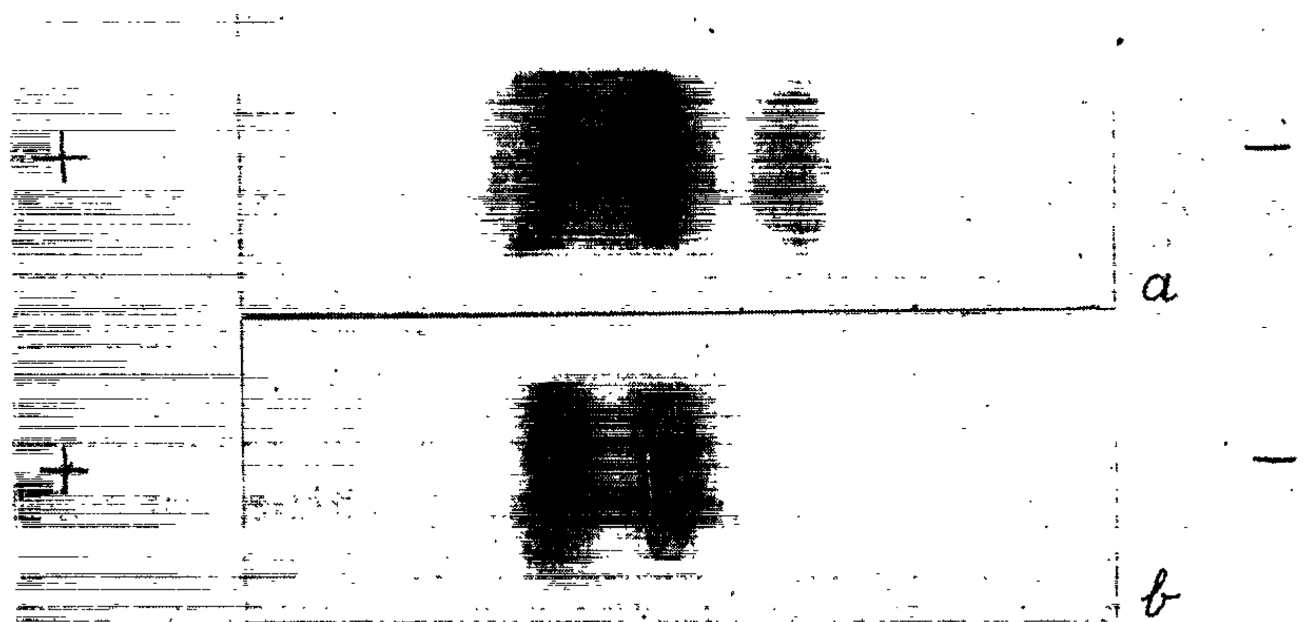


Fig. 1. — Électrophorèse simple d'une préparation de streptokinase (Lederle, U. S. A.).
a. Coloration des protéines par le noir Amide.
b. Mise en évidence des constituants possédant une activité estérasique.

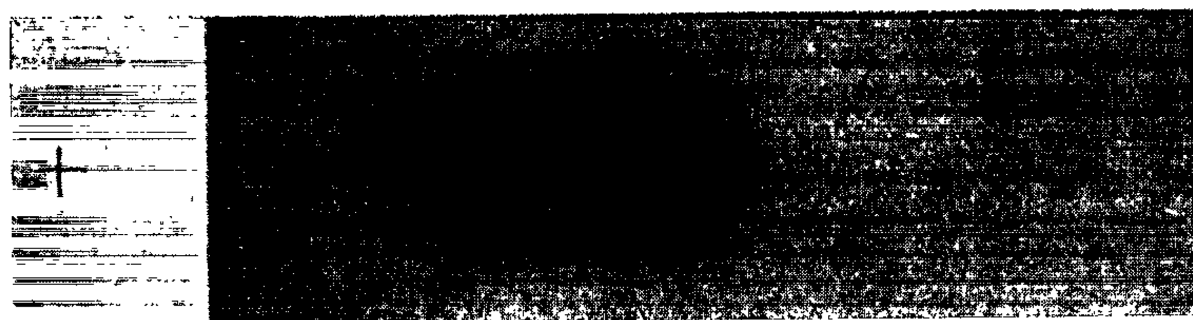


Fig. 2. — Mise en évidence de l'activité estérasique de la préparation de streptokinase de la Société Diamant (France).

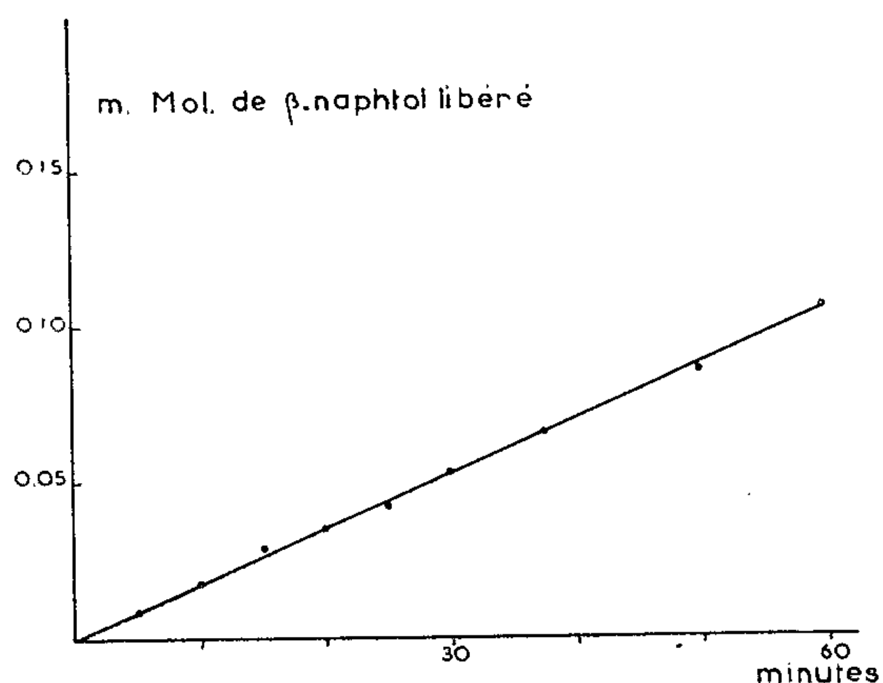


Fig. 3. — Mesure de l'activité estérasique de 1,8 mg de streptokinase (Diamant) en fonction du temps d'incubation à 37°C.
En ordonnée : quantité de β-naphtol libéré en millimoles (le substrat est l'acétate de β-naphtyle).

La courbe (*fig.* 3) montre l'activité estérasique de la streptokinase en fonction du temps d'incubation à 37°C.

La streptokinase est utilisée à raison de 1,8 mg/ml, les mesures sont faites toutes les 5 mn pendant les 30 premières minutes, puis de 10 en 10 mn jusqu'à 60 mn. La réaction donne une droite, ce qui prouve qu'on se trouve en présence d'un excès de substrat et l'enzyme est toujours saturée. Le pourcentage de substrat transformé en 1 h est ici de 22 %, mais des essais préliminaires faits avec la streptokinase provenant des laboratoires Lederle (U. S. A.) permettent d'obtenir des pourcentages beaucoup plus élevés.

Nous avons étudié : 1° l'influence du pH sur la vitesse de la réaction : l'optimum est à pH 8 et 2° le rôle de différents inhibiteurs. Le diisopropylfluorophosphate (DFP) à la concentration M^{-4} et le cuivre à la même concentration inhibent l'hydrolyse de l'acétate de β-naphtyle. Par contre, l'inhibiteur du soja (S. B. I.) qui est un inhibiteur puissant des enzymes protéolytiques telles que la plasmine, la trypine et la chymotrypsine est sans effet sur l'hydrolyse de l'acétate de β-naphtyle par la streptokinase.

Le fait que les préparations de streptokinase possèdent une activité estérasique permet peut-être d'entrevoir par quel mécanisme celle-ci catalyse la transformation du plasminogène en plasmine. On peut se demander si les activateurs du plaminogène d'origine tissulaire ou provenant de l'urine ne seraient pas également des estérases carboxyliques. Quelques essais préliminaires permettent de le supposer.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) W. S. TILLET et R. L. GARNER, *J. Exp. Med.*, 58, 1935, p. 485.
(2) L. R. CHRISTENSEN, *J. Gen. Physiol.*, 28, 1945, p. 363.
(3) L. R. CHRISTENSEN et C. M. MAC LEOD, *J. Gen. Physiol.*, 28, 1945, p. 559.
(4) J. J. HAGAN, F. B. ABLONDI et E. C. DE RENZO, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 1005.
(5) P. R. ROBERTS, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 2263.
(6) P. GRABAR et C. W. WILLIAMS, *Biochem. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.
(7) J. URIEL, *in* GRABAR et BURTIN, *L'analyse immunoélectrophorétique, application aux milieux biologiques humains*, Masson, Paris, p. 33.
(8) J. URIEL, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 104.

(*Laboratoire d'Immunochimie,
Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Colorimétrie du cholestérol libre en présence de ses esters d'acides gras. Influence de la nature de l'acide estérifiant.* Note (*) de MM. **Maurice Girard** et **Émile Assous**, transmise par M. Jean Lecomte.

Nous avons montré précédemment [1] que, dans des conditions expérimentales bien définies de température et de temps, le mélange des acides acétique et sulfurique et du chlorure ferrique [7] permettait la détermination colorimétrique non seulement du cholestérol total, mais aussi du cholestérol libre en présence de certains esters d'acides gras.

Le principe de cette détermination est basé sur l'observation suivante : alors que, dans les conditions de température habituelles d'utilisation de ce réactif (55-65°C), les colorations fournies respectivement par le cholestérol libre et par le cholestérol estérifié se produisent presque simultanément, par contre ces mêmes colorations se trouvent dissociées dans le temps pour des températures inférieures à 55-65°C, et d'autant plus que l'écart est plus grand. En particulier, à la température courante du laboratoire, l'intervalle de temps, compris entre le moment où est atteinte la stabilité de la coloration du cholestérol libre et celui qui précède l'apparition d'une coloration parasite appréciable due au cholestérol estérifié, constitue une marge de sécurité suffisante pour permettre l'évaluation photocolorimétrique spécifique du cholestérol libre.

La vérification que l'ensemble des esters isolés de l'extrait lipidique sérique ne modifie pas la sélectivité du dosage permet l'extension au sérum sanguin des conditions opératoires définies pour des solutions pures de cholestérol estérifié par les acides palmitique et stéarique [2].

Cependant, tous les esters du cholestérol ne se comportent pas de la même façon. L'ester acétique en particulier, comme nous l'avons indiqué, n'a pu par voie colorimétrique être différencié du cholestérol libre, contrairement aux esters palmitique et stéarique [1]. Il semble donc que l'acide estérifiant joue un rôle prépondérant dans l'apparition et l'évolution de la coloration du cholestérol sous forme d'ester.

C'est pourquoi nous nous sommes proposé un double objectif :

— vérifier si chacun des principaux esters du cholestérol sérique, constitués essentiellement d'acides gras saturés et insaturés en C_{16} et C_{18} [3], réagissait, en solution pure, comme dans le mélange des esters présents dans l'extrait lipidique;

— préciser jusqu'à quel terme les esters formés des homologues supérieurs de l'acide acétique perturbaient le dosage du cholestérol libre.

Dans cette intention, nous avons pratiqué, sur des esters purs du cholestérol préparés synthétiquement, la réaction de coloration à diverses températures.

Les esters proviennent de l'action des chlorures d'acides sur le cholestérol en milieu pyridiné [5]. Dans le cas des acides insaturés étudiés, oléique et linoléique, les chlorures sont obtenus à partir du chlorure d'oxalyle et de l'acide envisagé [6], et les esters qui en dérivent purifiés par chromatographie [3]. La pureté des esters, saturés ou insaturés, est vérifiée par la détermination des points de fusion [1].

Les réactions colorées se pratiquent sur des quantités équivalentes respectivement de cholestérol libre et de cholestérol sous forme estérifiée. L'évolution de la coloration en fonction du temps est observée à diverses températures, comprises entre 0 et 37°C, maintenues rigoureusement constantes pendant la durée des expériences.

On peut résumer ainsi l'essentiel des résultats obtenus :

1° Dans le cas des esters d'acides gras en C_{16} et C_{18}, les colorations dues au cholestérol libre et au cholestérol estérifié sont toujours dissociées, mais, selon la température, la marge de sécurité permettant une lecture spécifique du cholestérol libre passe de quelques minutes (à 37°C) à plus de 24 h (à 0°C). C'est là, du moins, l'écart de temps le plus défavorable, constaté pour l'ester linoléique. Cet intervalle, dont dépendent les facilités du dosage, croît avec la saturation des liaisons éthyléniques et avec l'élévation du nombre d'atomes de carbone de l'acide. Il dépasse ainsi 72 h à 0°C pour l'ester stéarique. Une température courante de laboratoire (18°C environ) avait été précédemment avancée [1] comme susceptible de permettre en 30 mn la stabilité de la coloration du cholestérol libre et en 60 mn l'apparition de la coloration parasite due à l'ester palmitique. Des expériences plus poussées montrent que les temps ainsi définis correspondent en fait à une température de 23°C.

2° Les esters d'acides gras compris entre l'acide acétique et l'acide palmitique, se séparent en deux groupes :

a. ceux dont l'acide possède 2 à 8 atomes de carbone (acétique, butyrique, caproïque et caprylique) ne présentent pas, dans l'évolution de la coloration, de différences avec le cholestérol libre. Ces esters ne peuvent donc pas être dissociés de ce dernier par la voie colorimétrique proposée;

b. ceux dont l'acide gras possède 10 à 14 atomes de carbone (caprique, laurique et myristique) présentent une cinétique de coloration différente de celle du cholestérol libre. Les temps d'apparition de la coloration sont toujours retardés et fonction de la longueur de la chaîne. Par exemple, à la température de 20°C, l'ester caprique commence à se colorer en moins de 10 mn, l'ester laurique en 20 mn et l'ester myristique en 1 h environ. Malgré le retard observé, la coloration des deux premiers esters précède toujours, quelle que soit la température, la phase de stabilité de la coloration du cholestérol libre et ne permet donc pas le dosage sélectif de celui-ci. Cette possibilité toutefois est atteinte avec l'ester myristique, à condition

que la température soit inférieure à 25°C; c'est ainsi qu'à 0°C la marge de sécurité peut dépasser 48 h.

Conclusions. — La cinétique de la coloration fournie par le cholestérol libre et par ses divers esters d'acides gras saturés et insaturés, étudiée en fonction du temps et de la température, permet les constatations suivantes :

La vitesse d'apparition de la coloration est très différente selon la nature de l'acide. Si les esters des premiers termes jusqu'en C_8 ne peuvent être différenciés du cholestérol libre, par contre ceux des acides en C_{16} et C_{18} réagissent suffisamment lentement pour que la détermination du cholestérol libre ne soit pas affectée par leur présence. Quant aux esters des acides gras de C_{10} à C_{14}, ils constituent une série de transition entre les deux groupes précédents.

La température de réaction n'a pas d'incidence sur l'aspect qualitatif des phénomènes décrits, mais modifie dans un sens opposé à ses variations la longueur des temps nécessaires aux colorations. Cette observation autorise le choix d'une température optimale pour la pratique éventuelle du dosage sélectif du cholestérol libre.

Les résultats obtenus pour les esters d'acides gras en C_{16} et C_{18}, qui constituent plus de 85 % de la fraction estérifiée du cholestérol sérique chez l'homme, apportent ainsi une preuve supplémentaire de l'intérêt de la méthode proposée pour son application au sérum sanguin.

(*) Séance du 14 mai 1962.

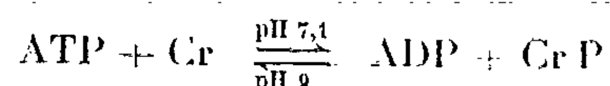
(1) E. Assous et M. Girard, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2462.
(2) M. Girard et E. Assous, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 1907.
(3) P. D. Klein et E. T. Janssen, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1417.
(4) I. H. Page et H. Rudy, *Biochem. Z.*, 220, 1930, p. 305.
(5) L. Swell et C. R. Treadwell, *J. Biol. Chem.*, 212, 1955, p. 141.
(6) T. R. Wood, F. L. Jackson, A. R. Baldwin et H. E. Longenecker, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 287.
(7) A. Zlatkis, B. Zak et A. J. Boyle, *J. Lab. and Clin. Med.*, 41, 1953, p. 486.

(Faculté de Pharmacie et Hôpital Lariboisière, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Rôle du groupe amide dans l'activité de la créatine phosphokinase.* Note (*) de MM. **Nguyen Van Thoai**, **Rhida Kassab** et Mlle **Louise-Anne Pradel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Deux d'entre nous ont observé que le transfert du groupe phosphoryle du phosphagène sur l'acide adénosinediphosphorique (ADP) est inhibé par l'hydroxylamine, aussi bien avec la taurocyamine phosphokinase qu'avec la créatine phosphokinase [1]. Les recherches poursuivies sur cette dernière enzyme ont permis de préciser le mécanisme de cette inhibition et de démontrer la participation du groupe amide de la protéine à l'activité des guanidophosphoryltransférases.

1. La créatine phosphokinase, préparée selon Kuby, Noda et Lardy [2], est inhibée dans le sens inverse de la réaction, à pH 7,1, par des concentrations croissantes



$$\text{ATP} + \text{Cr} \underset{\text{pH } 9}{\overset{\text{pH } 7,1}{\rightleftharpoons}} \text{ADP} + \text{Cr P}$$

en hydroxylamine (inhibition à 70 % pour 10^{-2} M en inhibiteur). Cette inhibition est compétitive avec le créatinephosphate (Cr P) mais ne l'est ni avec l'ADP-Mg (1 : 1) ni avec la créatine (Cr). Tous ces faits sont identiques à ceux qui ont été déjà observés avec la taurocyamine phosphokinase.

2. L'inhibition observée n'est pas due à l'action de l'hydroxylamine sur un carboxyle actif, à la suite de la formation intermédiaire d'un acylphosphate. L'addition d'hydroxylamine au mélange enzyme + Cr P ou enzyme + Cr P + ADP-Mg ne provoque pas de formation de phosphate inorganique, ce qui se produirait si un acylphosphate présent se décomposait, sous l'influence du réactif, pour donner naissance à un hydroxamate.

3. En fait, la créatine phosphokinase est inhibée dans les deux sens de la réaction à condition qu'elle soit incubée au préalable avec l'hydroxylamine à pH 7,1, 10 mn à 37°. L'enzyme ainsi traitée devient inapte à catalyser les réactions de transphosphorylation aussi bien à partir du phosphagène (pH 7,1) qu'à partir de l'acide adénosinetriphosphorique (ATP) (pH 9,0).

4. La créatine phosphokinase, incubée 10 mn à 37° à pH 7,1 en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine préalablement neutralisée, puis, après incubation, débarrassée complètement de l'hydroxylamine libre par fractionnement sur colonne de « Sephadex G 25 » (100-250 mesh), reste inactivée dans les deux sens de la réaction de transphosphorylation. Le degré d'inactivation est proportionnel à la quantité d'hydroxylamine ajoutée.

5. La protéine enzymatique ainsi traitée, entièrement exempte d'hydroxylamine libre, est recueillie, puis hydrolysée 6 h à 100° en présence d'acide

sulfurique 3 N. Le dosage de l'hydroxylamine libérée selon Czaki [3] montre que : *a.* la quantité d'hydroxylamine fixée est proportionnelle à celle mise en jeu au cours de l'incubation; *b.* la fixation du réactif se produit de préférence à pH 7,1, beaucoup moins à pH 8 et très peu à pH 9. Ce fait explique l'observation rapportée au paragraphe 3; *c.* le degré d'inactivation de l'enzyme est proportionnel à la teneur en hydroxylamine effectivement fixée.

6. Le dosage de NH_3 libéré par traitement de la créatine phosphokinase 1 h à 70° dans l'acide trichloracétique à 10 % [4] montre que la teneur de la protéine en NH_3 amidique s'élève à 1 %, chiffre très proche de celui de Friedberg [5]. Sur la base de ce pourcentage en N amidique et du poids moléculaire de la créatine phosphokinase (81 000) [6], une inhibition d'environ 50 % de l'activité enzymatique correspond au blocage d'un des groupes amide sur les 48 que possède théoriquement l'enzyme.

7. Des essais préliminaires d'hydrolyse enzymatique des groupes amide de la créatine phosphokinase, au moyen de la transglutaminase hépatique préparée selon Clarke et coll. [7], montrent que l'action prolongée de celle-ci, selon les indications de Mycek et coll. [8], provoque l'inactivation de la première enzyme. Cette inactivation n'est pas due à une protéolyse de l'enzyme comme le montrent les résultats négatifs du dosage au biuret selon Spies [9]; elle n'est pas due non plus à une dénaturation de la protéine enzymatique car celle-ci, incubée dans les mêmes conditions, en l'absence de glutaminase, reste entièrement active.

Conclusions. — L'ensemble des résultats qui viennent d'être rapportés démontre que l'hydroxylamine inhibe la créatine phosphokinase par formation d'un hydroxamate stable aux dépens d'un ou de deux groupes amide de la protéine. Il est remarquable que de tous les groupes amide de celle-ci, seuls un ou deux possèdent une réactivité particulière le rendant apte à se combiner, à la fois et parallèlement, avec l'hydroxylamine et avec les substrats de l'enzyme. Bien que le rôle du groupe amide dans l'activité des enzymes ait été suggéré depuis longtemps, c'est la première fois, croyons-nous, qu'il est étayé par des faits expérimentaux précis.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) N. VAN THOAI et L. A. PRADEL (sous presse).
(2) S. A. KUBY, L. NODA et H. A. LARDY, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 191.
(3) T. Z. CZAKI, *Acta Chem. Scand.*, 2, 1948, p. 450.
(4) H. WAELSCH, *Advances in Enzymology*, 13, 1952, p. 237.
(5) F. FRIEDBERG, *Arch. Biochem. Biophys.*, 61, 1956, p. 263.
(6) L. NODA, S. A. KUBY et H. A. LARDY, *J. Biol. Chem.*, 209, 1954, p. 203.
(7) D. D. CLARKE, M. J. MYCEK, A. NEIDLE et H. WAELSCH, *Arch. Biochem. Biophys.*, 79, 1959, p. 338.
(8) M. J. MYCEK et H. WAELSCH, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 3513.
(9) J. R. SPIES, *J. Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 65.

(Laboratoire de Biochimie générale et comparée, Collège de France.)

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Préparation et étude pharmacologique préliminaire de nouveaux esters carbamiques d'aryloxyalcanols.*
Note (*) de Mme **Germaine Thuillier**, Mlle **Suzanne Marlier**, M. **Paul Rumpf**, Mlle **Louisette Baginski** et M. **Jean Thuillier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les esters diméthylaminoéthyliques précédemment préparés à partir d'acides régulateurs de croissance des végétaux sont des stimulants du système nerveux central; en revanche, les esters carbamiques des alcools obtenus par réduction de ces mêmes acides possèdent des propriétés dépressives variant, suivant les composés, depuis l'action tranquillisante simple jusqu'au pouvoir hypnotique confirmé.

La préparation des esters et des amides basiques de certains aryloxy-acides agissant comme régulateurs de croissance des végétaux a conduit à des composés qui, du point de vue psychopharmacologique, présentent un tropisme particulier pour le système nerveux [(1), (2), (3)].

L'action originale de ces nouvelles molécules semblant être liée aux propriétés phytohormonales des acides, ces derniers ont été hydrogénés en alcools possédant également des activités auxiniques (4), puis transformés en esters carbamiques dont on pouvait *a priori* prévoir l'activité dépressive sur le système nerveux central.

TABLEAU I.

Nos	Formule développée.	Formule brute.	Fusion (°C).
1.....	$Cl\bigcirc O-CH_2-CH_2-O-CONH_2$	$C_9H_{10}O_3NCl$	136
2.....	$\bigcirc(Cl)\,O-CH_2-CH_2-O-CONH_2$	$C_9H_{10}O_3NCl$	121
3.....	$Cl\bigcirc(CH_3)\,O-CH_2-CH_2-O-CONH_2$	$C_{10}H_{12}O_3NCl$	125
4.....	$Br\bigcirc O-CH_2-CH_2-O-CONH_2$	$C_9H_{10}O_3NBr$	134
5.....	$F\bigcirc O-CH_2-CH_2-O-CONH_2$	$C_9H_{10}O_3NF$	118
6.....	$(CH_3)_3C\bigcirc O-CH_2-CH_2-O-CONH_2$	$C_{13}H_{19}O_3N$	122
7.....	$Cl\bigcirc O-CH_2-CH(CH_3)-O-CONH_2$	$C_{10}H_{12}O_3NCl$	96
8.....	$Cl\bigcirc O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CONH_2$	$C_{10}H_{12}O_3NCl$	114
9.....	$HN\bigcirc CH_2-CH_2-O-CONH_2$	$C_{11}H_{12}O_2N_2$	137
10.....	$\bigcirc O-CH_2-CH_2-O-CONH_2$	$C_{13}H_{13}O_3N$	154

Deux méthodes de préparation ont été utilisées :

A. Les acides sont réduits en alcools par l'hydrure de lithium-aluminium en milieu éthéré. Les alcools sont ensuite soumis à une réaction de trans-estérification avec le carbamate d'éthyle en présence d'isopropoxyde d'aluminium.

B. On obtient les aryloxyalcanols en traitant les phénols en milieu alcalin par les monochlorhydrines des diols correspondants. Après purification par distillation fractionnée, ils sont transformés comme précédemment en esters carbamiques ([5]).

Les esters carbamiques préparés se présentent sous forme de cristaux blancs, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans le benzène, l'alcool et l'éther. Ils ont été purifiés par recristallisation dans l'alcool éthylique à 50 %.

TABLEAU II.

		Potentialisation, par 200 mg/kg *per os* de carbamates, du sommeil provoqué chez la Souris par 50 mg/kg I. P. de G 29505 (**).	
Nos des produits.	DL_{50} (mg/kg) (*) Souris I. V.	Moyenne des temps d'endormissement.	Moyenne des durées de sommeil.
1	145	2 mn 5 s	4 mn
2	227	1 30	5 15 s
3	185	1 6	6 4
4	212	2	2
5	205	1 4	6 15
6	125	1 8	6 8
7	315	2 6	11
8	187	2	20
10	198	2 2	9 15
Témoins	–	4 15	4 7

(*) Calculée d'après la méthode de Litchfield (*J. Pharm. Exp. Ther.*, 96, n° 2, 1949, p. 99-113).

(**) Le G 29505 est le N, N'-diéthylamide de l'acide méthoxy-2 allyl-4 phénoxyacétique (*Der Anesthesist*, 6, 1957, p. 163-167).

La toxicité des produits préparés (DL_{50} chez la Souris) varie de 150 à 350 mg/kg; ce sont des dépresseurs du système nerveux central présentant, soit isolément, soit conjointement, des actions relaxantes musculaires, un pouvoir sédatif des phénomènes psycho-moteurs provoqués par le β-iminodipropionitrile et des actions hypnotiques.

On peut noter des diversités d'action intéressantes : en particulier, les composés (1) et (7) qui possèdent des propriétés sédatives sans provoquer de sommeil sont cependant capables de potentialiser l'action des hypnotiques, alors que l'ester carbamique du chloro-4' phénoxy-3 propanol-1 (composé 8) présente une activité hypnotique propre.

De plus, tous ces composés sont également doués d'une action protectrice envers les crises cardiazoliques et strychniques (tableau III).

TABLEAU III.

Nos des produits.	Dose relaxante minimale pour obtenir un test de traction positif (*) (Souris, administration *per os*) (mg/kg).	Action anticonvulsivante 100 % (Souris *per os*). Pentétrazol (90 mg/kg I. P.) (mg/kg).	Strychnine (1,5 mg/kg I. P.) (mg/kg).
1	400	600	800
7	400	500	400
8	300	400	500
Procalmadiol	500	400	400
Chlordiazépoxine	200	200	500

(*) S. COURVOISIER, *J. Clin. Exp. Psychopath.*, 17, 1956, p. 25.

L'ensemble des résultats rapportés ci-dessus a permis de confirmer notre hypothèse de travail initiale, suivant laquelle l'introduction de la fonction ester carbamique dans une molécule conférerait à cette dernière une action dépressive sur le système nerveux central, à condition que la molécule considérée possède un neurotropisme, comme c'est le cas pour les aryloxyacides et les aryloxyalcanols régulateurs de croissance des végétaux.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) G. THUILLIER, P. RUMPF et J. THUILLIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2081.
(2) G. THUILLIER, P. RUMPF et J. THUILLIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1674.
(3) J. THUILLIER, P. RUMPF et G. THUILLIER, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1914-1918.
(4) K. S. BOKAREV et N'N MEL'NIKOU, *Zur. Obshchei Khim*, 24, 1954, p. 2014-2023 (C. A., 1955, 14.678).
(5) Brevet français déposé par le C. N. R. S. aux noms de P. RUMPF, G. THUILLIER et J. THUILLIER; 6 avril 1962, n° 893.527.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., à Bellevue*
et *Unité de Recherches de Neuro-Psycho-Pharmacologie de l'Institut National d'Hygiène, Hôpital Sainte-Anne, Paris*, 14e.)

TOXICOLOGIE CELLULAIRE. — *Action, sur la cellule végétale, d'éthylène-imine-quinones diversement substituées.* Note (*) de MM. **René Truhaut** et **Guy Deysson**, présentée par M. René Fabre.

Parmi les différents dérivés de la bis-éthylène-iminobenzoquinone étudiés dans cette Note, le dérivé dipropoxy (E 39) et le dérivé diméthoxy-2 éthoxy (A 139) présentent les propriétés antimitotiques les plus fortes. Les modalités de ces activités sont à peu près identiques mais le dérivé diméthoxy-2 éthoxy exerce une action chromatoclasique un peu plus élective. L'action des dérivés dipropionylamino- et diacétamino- est surtout caractérisée par un étalement moindre de la zone des concentrations mitodépressives.

On sait que la bis-éthylène-imino-2.5 benzoquinone a été synthétisée dans l'espoir d'associer, dans la même molécule, les propriétés antimitotiques des groupements éthylène-imines à celles des quinones et que, ce composé s'étant révélé très toxique, diverses substitutions ont été essayées; c'est d'abord surtout la bis-éthylène-imino-2.5 dipropoxy-3.6 benzoquinone, ou E 39, qui a été utilisée pour des essais de chimiothérapie anticancéreuse et, si la clinique humaine n'a pas permis de retrouver les remarquables résultats expérimentaux qui avaient été signalés, des propriétés antinéoplasiques indiscutables ont cependant été mises en évidence. Ultérieurement, sous la dénomination de A 139, on a préconisé l'emploi de la bis-éthylène-imino-2.5 di-(méthoxy-2 éthoxy)-3.6 benzoquinone, composé beaucoup plus soluble dans l'eau ([1]). D'autre part, J. Bernard et coll. ([2]) ont étudié comparativement les propriétés des quatre dérivés suivants : diacétamino-, dipropionylamino-, dibutyrylamino- et dicaproylamino-3.6 bis-éthylène-imino-2.5 benzoquinone; leur activité est nette dans les lympho- et réticulosarcomes, les leucémies myéloïdes et lymphoïdes chroniques, inconstante dans la maladie de Hodgkin.

Nous avons antérieurement décrit ([3]) les caractéristiques de l'activité antimitotique de la bis-éthylène-imino-2.5 dipropoxy-3.6 benzoquinone (E 39) sur le test *Allium* et montré que, si la toxicité de ce composé est à peu près identique à celle de la *p*-benzoquinone, ses propriétés inhibitrices de l'entrée en mitose sont beaucoup plus marquées. Ce composé se classant parmi les plus actifs dans les conditions de ces expériences ([4]), il nous a paru intéressant d'étudier comparativement, dans les mêmes conditions, les propriétés d'un certain nombre de ses dérivés, dont les formules sont rassemblées dans le tableau I.

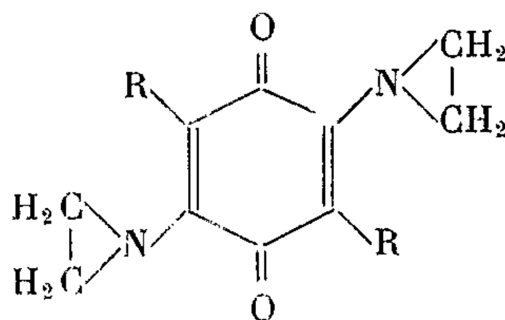


TABLEAU I.

	R.
Dipropoxy-bis-éthylène-iminobenzoquinone (E 39)	$-O-CH_2-CH_2-CH_3$
Di-(méthoxy-2 éthoxy)-bis-éthylène-iminobenzoquinone (A 139)	$-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$
Dipropionylamino-bis-éthylène-iminobenzoquinone	$-NH-CO-CH_2-CH_3$
Diacétamino-bis-éthylène-iminobenzoquinone	$-NH-CO-CH_3$
Dicaproylamino-bis-éthylène-iminobenzoquinone	$-NH-CO-(CH_2)_4-CH_3$

Le dérivé dicaproylamino-, très peu soluble dans l'eau, s'est toujours montré inactif. Tous les autres présentent des propriétés antimitotiques de même nature : inhibition de l'entrée en mitose, d'une part; apparition d'un certain nombre de fragmentations chromosomiques, d'autre part. Nous avons pu déterminer avec précision les caractéristiques de ces propriétés antimitotiques et les valeurs que nous avons obtenues sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II.

	E 39.	A 139.	Dipropionylamino.	Diacétamino.
Seuil d'activité mitodépressive	$1,5.10^{-9}$ M	3.10^{-9} M	5.10^{-8} M	$>10^{-7}$ M
Seuil d'activité chromatoclasique	4.10^{-10} M	2.10^{-10} M	$<1,2.10^{-8}$ M	$6,2.10^{-9}$ M
Seuil d'activité mitostatique réversible	6.10^{-9} M (6 jours)	$6,2.10^{-9}$ M (3 jours)		
Seuil d'activité mitostatique irréversible	$2,5.10^{-8}$ M (5 jours)	5.10^{-8} M (3 jours)	10^{-7} M (4 jours)	2.10^{-7} M (5 jours)
Seuil d'action léthale en moins de 24 h	$8,2.10^{-7}$ M	$1,6.10^{-6}$ M	–	–
Rapport (Seuil d'action léthale en moins de 24 h) / (Seuil d'activité mitodépressive)	546	533		–
Rapport (Seuil d'activité mitostatique irréversible) / (Seuil d'activité mitodépressive)	16	16	2	2
Rapport (Seuil d'activité mitodépressive) / (Seuil d'activité chromatoclasique)	4	15	4	16

On constate que les dérivés dipropoxy (E 39) et di(méthoxy-2 éthoxy) (A 139) sont les plus actifs de la série. Le rapport seuil d'action léthale en moins de 24 h/seuil d'activité mitodépressive, que nous considérons comme une caractéristique importante de l'activité antimitotique ([4]), est, dans les deux cas, supérieur à 500.

Les dérivés dipropionylamino- et diacétamino- ont des concentrations-seuils d'activité mitodépressive respectivement 33 et 66 fois plus élevés que le dérivé dipropoxy (E 39). Par contre, ils exercent une action mito-

statique irréversible pour des concentrations seulement deux fois plus fortes.

Trois remarques nous paraissent intéressantes à faire, au sujet des résultats qui viennent d'être exposés :

1. Sur notre matériel, aucun de ces composés n'exerce d'action inhibitrice sur le fonctionnement fusorial. Il en était d'ailleurs de même pour la *p*-benzoquinone elle-même ([3]). Il semble que la cellule méristématique végétale réagisse, à cet égard, d'une manière différente de l'œuf d'Urodèle en segmentation chez lequel, d'après Sentein, l'E 39 et l'A 139 se comportent comme des antimitotiques à double point d'attaque, à la fois fusorial et chromosomique ([5]).

2. Aucune relation ne peut être établie entre la solubilité dans l'eau des composés de cette série et leurs propriétés antimitotiques : de deux composés actifs à des concentrations très voisines, l'un (A 139) est très soluble dans l'eau et l'autre (E 39) est très peu soluble.

3. Comme Tran Ba Loc et Mathé ([6]), nous constatons que la meilleure activité antimitotique s'observe dans le cas des composés à chaînes latérales en C_3, le raccourcissement ou l'allongement de ces chaînes entraînant un affaiblissement de ces propriétés.

(*) Séance du 14 mai 1962.

([1]) A. RAVINA et P. ELOY, *La Presse Médicale*, 69, 1961, p. 1338; *cf.* également R. TRUHAUT, *Ibid.*, 63, 1955, p. 880.

([2]) J. BERNARD, G. MATHÉ, TRAN BA LOC et M. WEIL, *Un. intern. Cancrum Acta*, 16, 1960, p. 477.

([3]) R. TRUHAUT et G. DEYSSON, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1678.

([4]) G. DEYSSON et R. TRUHAUT, *Colloque intern. C. N. R. S.*, n° 88, Montpellier, 1959, p. 221.

([5]) P. SENTEIN, *C. R. Assoc. Anat.*, 46, 1959, p. 741.

([6]) TRAN BA LOC et G. MATHÉ, *Colloque intern. C. N. R. S.*, n° 88, Montpellier, 1959, p. 275.

(*Service de Chimiothérapie de l'Institut du Cancer Gustave Roussy* et *Faculté de Pharmacie de Paris.*)

VIROLOGIE. — *Induction de leucémies chez des souris Swiss par injection d'extraits acellulaires de tumeurs de la lignée* PS. Note (*) de Mmes **Jacqueline Mouriquand** et **Claude Mouriquand** [1], présentée par M. Pierre Lépine.

Dans le cadre d'une étude de l'action des radiations sur des extraits acellulaires de tumeurs nous avons entrepris un travail préalable portant sur l'action de ces extraits chez la Souris. L'injection sous-cutanée à des nouveau-nés Swiss de moins de 24 h d'extraits acellulaires de tumeurs mammaires, de leucémie et de leucémie associée à une tumeur pulmonaire épithéliale de la souche de souris PS, quel que soit le type histologique de la tumeur à partir de laquelle est fait l'extrait, entraîne l'apparition de leucémies chez les Souris Swiss injectées. L'âge moyen d'apparition est de 6,8 mois.

La souche de souris PS, en fin de purification génétique ($F \times 16$) est caractérisée par son haut pourcentage en tumeurs mammaires, leucémies, et par l'apparition possible chez la même souris de différents types de néoplasmes [2]. Pour apprécier le rôle d'un ou de plusieurs éventuels virus dans la genèse de ces néoplasies, des extraits acellulaires (EA) de différents types histologiques de tumeurs PS ont été injectés à des nouveau-nés Swiss/Gif.

Matériel et techniques. — Des extraits acellulaires ont été pratiqués selon la technique de Gross [3] à partir :

— de trois tumeurs mammaires associant à des degrés divers le type d'adénocarcinome typique à celui d'adénocarcinome indifférencié;

— d'une leucémie lymphoïde avec splénomégalie, adénopathies généralisées et infiltration hépatique (sans participation thymique, ce qui est habituel dans la souche PS);

— d'une leucémie lymphoïde associée à un adénocarcinome pulmonaire et à un polype utérin bénin;

— d'une leucémie lymphoïde avec hypertrophie splénique, thymique, adénopathies généralisées, induite chez une souris Swiss mâle par un extrait acellulaire de tumeur mammaire PS (passage I).

Ces extraits ont été injectés à 127 nouveau-nés Swiss/Gif de moins de 24 h par voie sous-cutanée et exceptionnellement intrapéritonéale.

Résultats. — Soixante-dix souriceaux ont survécu au sevrage. Dix furent trouvés morts décomposés, interdisant tout examen histologique, onze sont morts d'affections bénignes à un âge moyen de 6,7 mois (hernies, pneumonie, abcès du maxillaire, adénome pulmonaire, etc.), trente-huit sont morts de leucémie à un âge moyen de 6,8 mois, quel que soit leur sexe.

Ces leucémies sont de type lymphoïde ou des réticulolymphosarcomatoses. Les éléments lymphoïdes immatures se retrouvent dans le sang, la rate participe massivement au processus, mais c'est surtout l'hypertrophie thymique qui domine, venant à occuper toute la cage thoracique, fait d'autant plus remarquable que dans la souche PS à partir de laquelle sont pratiqués les EA, le thymus, la plupart du temps, échappe au

processus. L'envahissement hépatique est généralement considérable. Les adénopathies périphériques sont plus rarement observées, ce qui explique les morts décomposés, rien à l'examen clinique ne permettant de prévoir les phénomènes brutaux d'asphyxie engendrés par l'hypertrophie thymique.

Trois tumeurs à plasmocytes et un hémangiosarcome ont été observés.

Ces différents résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Résultats obtenus chez les souris Swiss par des extraits acellulaires de tumeurs PS.

Extraits acellulaires PS injectés.	Total des animaux injectés.	Survivants au sevrage.	Leucémie.	Tumeurs à plasmocytes.	Hémangiosarcome.	Affections non malignes.	Résultats négatifs.	Animaux décomposés.
Tumeur mammaire.	64	28	15	1	1	3	3	5
Leucémie...	21	7	3	–		2	1	1
Tumeur pulmonaire + leucémie...	33	28	17	1		4	2	4
Passage I de leucémie induite...	9	7	3	1		2	1	

Discussion. — Quel que soit le type histologique de tumeur PS injecté, les souris Swiss/Gif répondent dans 54,28 % des cas et quel que soit leur sexe, par l'apparition d'une lymphosarcomatose généralisée.

Pour vérifier le caractère acellulaire de ces extraits, les leucémies induites furent greffées, d'une part sur des souriceaux Swiss, d'autre part sur des souriceaux PS, les greffons furent rejetés chez ces derniers, alors que la greffe devait prendre et tuer les porteurs Swiss dans le mois qui la suivait.

La réponse uniforme des souris Swiss aux différents types d'EA/PS pourrait suggérer le réveil d'un virus latent propre à cette souche de souris, sans que l'apport des EA y joue un rôle proprement dominant si ce n'est d'activation. Cette hypothèse paraît battue en brèche par des expériences analogues en cours, qui feront l'objet d'une publication ultérieure, d'injections d'EA/PS à des souriceaux nouveau-nés d'un élevage non consanguin ne faisant spontanément aucune tumeur : deux lymphosarcomes et une plasmoblastose maligne thymique avec envahissement pulmonaire ont été observés à 5 mois et demi.

L'ensemble de ces expériences suggère très fortement l'origine virale des tumeurs variées observées dans la souche PS, mais ne donne aucune indication sur les raisons de l'uniformité des réponses histologiques à l'injection d'EA de tumeurs diverses.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Jacqueline Petat.

(2) J. et C. MOURIQUAND, *Ann. Inst. Past.*, 102, 1962, p. 174.

(3) L. GROSS, *Proc. Soc. exper. Biol. (N.Y.)*, 97, 1958, p. 300.

(*Laboratoire d'Anatomie pathologique de l'Institut Pasteur de Lyon* et *Institut des Isotopes radioactifs de l'Université de Grenoble.*)

IMMUNOLOGIE. — *Inhibition de l'hypersensibilité du type retardé au cours de la tolérance immunitaire non spécifique du Cobaye adulte.* Note (*) de M. **Panayotis Liacopoulos**, Mlle **Thérèse Neveu**, MM. **Guido Biozzi** et **Bernard Halpern**, présentée par M. Robert Courrier.

La production d'un état de tolérance immunitaire par des fortes doses d'antigènes protéiniques hétérologues chez le Cobaye adulte, réduit considérablement le degré d'intensité de l'hypersensibilité retardée envers une protéine homologue picrylée.

L'hypersensibilité du type immédiat est liée à la production d'anticorps humoraux, tandis que celle du type retardé est provoquée par l'intermédiaire des cellules lympho-réticulaires, capables de réagir spécifiquement avec l'antigène.

Il reste encore à établir si ces deux formes d'hypersensibilité représentent des phases successives du même processus immunologique ou bien si elles relèvent de mécanismes différents ([1]).

Liacopoulos ([2]) a récemment montré qu'il est possible d'induire un état de tolérance immunologique à l'égard d'une autre protéine, chez le Cobaye adulte, par l'administration de doses élevées d'un antigène protéinique. Ce traitement provoque une inhibition de la formation d'anticorps et, par conséquent, une disparition des phénomènes d'hypersensibilité du type immédiat.

Technique. — Les expériences ont été effectuées chez le Cobaye adulte (400-500 g) de la souche K.

Induction de la tolérance immunitaire. — Nous avons utilisé différentes protéines selon les modalités suivantes :

1° Sérum-albumine de bœuf (S. A. B.) : 1 g par jour, par voie générale (voie I. V. et I. P.).

2° Sérum-albumine humaine (S. A. H.) : 600 mg par jour par voie générale et 140 mg, tous les deux jours par voie locale (injection hypodermique dans les coussinets des pattes).

3° γ-globuline bovine (γ-G. B.) : 400 mg par jour par voie générale et 65 mg, tous les deux jours, par voie locale.

4° γ-globuline humaine (γ-G. H.) : 300 mg par jour par voie générale et 50 mg, tous les deux jours, par voie locale ou bien uniquement par voie locale : 60 mg par jour dans chaque patte postérieure.

Le traitement a été commencé 4 à 16 jours avant la sensibilisation et continué pendant 4 ou 7 jours après celle-ci, suivant les expériences.

Sensibilisation. — 12,5 μg de sérum-albumine de Cobaye picrylée (S. A. C. P.) ([3]), émulsionnés dans 0,1 ml d'adjuvant de Freund complet (Difco) sont injectés dans les coussinets des pattes. Les cobayes traités

par la γ-G. H., administrée uniquement par voie locale, ont été sensibilisés seulement par l'injection dans les pattes postérieures.

Mesure de l'état d'hypersensibilité. — Des concentrations croissantes de S. A. C. P., contenues dans 0,1 ml de solution physiologique, ont été injectées par voie intradermique dans les flancs du cobaye, 7 jours après la sensibilisation.

Vingt-quatre heures après, nous avons mesuré le diamètre moyen de chaque réaction.

TABLEAU I.

Effet d'un traitement répété par des fortes doses de protéines hétérologues sur l'hypersensibilité retardée envers la sérum-albumine de cobaye picrylée (S.A.C.P.).

	Traitement.			Diamètre moyen en millimètres des réactions provoquées par les concentrations suivantes de S. A. C. P./0,1 ml (moyenne de six cobayes).		
	Modalités et doses.		Durée avant la sensibilisation (jours).			
Protéine utilisée.	Voie générale (mg/jour).	Voie locale (mg/2 jours).		0,3 μg.	1,25 μg.	5 μg.
Néant (témoins)	–	–	–	4,5	10	18,3
S. A. B.	1000	–	16	5,5	10,5	19,5
S. A. H.	600	140	10	0	0,4	3
γ. G. B.	400	65	7	0	0	3,8
γ. G. H.	300	50	7	0	0	1,5
γ. G. H.	–	120 (*)	4	0	0	6,5

(*) L'injection de cette dose de protéine a été répétée tous les jours.

RÉSULTATS. — Les résultats des expériences, présentés dans le tableau I, montrent les faits suivants :

a. Les animaux témoins réagissent régulièrement aux trois concentrations de S. A. C. P. utilisées : le diamètre de la réaction est fonction de la concentration de l'antigène.

b. Le traitement par la S. A. B. par voie générale ne modifie pas le degré de l'hypersensibilité. Le diamètre des réactions cutanées de ce groupe est le même que chez les témoins.

c. Le traitement par voie générale et locale avec la S. A. H., la γ-G. B. et la γ-G. H. provoque, par contre, une très nette diminution du degré de l'hypersensibilité. Les réactions sont complètement inhibées pour les faibles concentrations (0,3 et 1,25 μg) et considérablement réduites pour la plus forte (5 μg).

d. La γ-G. H., injectée uniquement par voie locale, produit également une nette diminution du degré d'hypersensibilité, qui est peut-être un peu moindre que celle observée par le traitement combiné général et local.

DISCUSSION. — Les résultats que nous avons obtenus montrent que le traitement par des doses élevées de protéines, capables de provoquer une inhibition non spécifique de la formation d'anticorps et des réactions d'hypersensibilité du type immédiat [2], peut produire aussi une inhibition non spécifique des réactions d'hypersensibilité du type retardé.

Nos expériences précédentes ont montré que les γ-globulines de certaines espèces animales peuvent inhiber les manifestations de l'hypersensibilité immédiate chez les cobayes sensibilisés en empêchant, probablement par un phénomène de compétition, la fixation des anticorps sur les cellules [(4), (5), (6)].

Nous ne pensons pas que l'inhibition de l'hypersensibilité retardée, que nous venons de rapporter, relève d'un mécanisme analogue pour les raisons suivantes :

a. L'inhibition des manifestations de l'hypersensibilité immédiate n'est obtenue qu'avec les γ-globulines de certaines espèces animales et jamais par la sérum-albumine, tandis que ces deux types de protéines agissent sur l'hypersensibilité retardée.

b. Pour obtenir l'inhibition de l'hypersensibilité retardée, il est nécessaire que le traitement précède l'injection sensibilisante et se prolonge après celle-ci car, s'il est initié après la sensibilisation, il demeure sans effet.

L'ensemble de ces données indique que ce traitement n'agit pas sur la réaction cutanée mais sur le processus de la sensibilisation. Il est probable que l'inhibition non spécifique de l'hypersensibilité à l'antigène picrylé soit due à une forte concentration de la protéine induisant la tolérance immunitaire dans les ganglions lymphatiques régionaux, pendant la période de la sensibilisation.

Le fait que le même traitement, qui inhibe la formation des anticorps, détermine un effet similaire sur l'hypersensibilité retardée suggère que ces deux phénomènes possèdent un mécanisme commun, tout au moins à un certain stade de leur développement (7).

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) M. W. CHASE, *Ann. Rev. Microbiol.*, 13, 1959, p. 349.
(2) P. LIACOPOULOS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 751.
(3) B. BENACERRAF et P. G. H. GELL, *Immunology* (Oxford), 82, 1959, p. 215.
(4) G. BIOZZI, B. N. HALPERN et R. BINAGHI, *J. Immunol.*, 82, 1959, p. 215.
(5) B. N. HALPERN, P. LIACOPOULOS, M. LIACOPOULOS-BRIOT, R. BINAGHI et F. VAN NEER, *Immunology* (Oxford), 2, 1959, p. 351.
(6) B. N. HALPERN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 341.

(7) L'Institut Mérieux a bien voulu mettre à notre disposition les γ-globulines humaines utilisées dans ces expériences.

(Centre de Recherches allergiques et immunologiques de l'Institut National d'Hygiène et de l'Association Claude-Bernard, Médecine expérimentale du Collège de France, Hôpital Broussais, 96, rue Didot, Paris, 14e.)

IMMUNOCHIMIE. — *Analyse immunochimique des fractions antigéniques solubles d'*Aspergillus fumigatus. *Ordre d'apparition des anticorps expérimentaux du lapin; comparaison de ces derniers avec des anticorps naturels humains.* Note (*) de MM. **Jean Biguet, Philippe Tran Van Ky, André Capron** et **Jean Fruit**, présentée par M. René Fabre.

A. fumigatus est doué d'un pouvoir antigénique expérimental et naturel remarquable. Il semble que l'analyse immunoélectrophorétique d'un extrait antigénique de cette espèce par le sérum des patients soupçonnés d'Aspergillose ou d'Aspergillome pulmonaire puisse constituer un mode de diagnostic précis de ces affections.

La première étape de l'étude des fractions antigéniques solubles d'*A. fumigatus* nous a conduit à préparer des antigènes intéressant les 15 espèces suivantes : six *Aspergillus* [1], *A. fumigatus* (3 souches), *A. fischeri* (1 s.), *A. flavus* (2 s.), *A. glaucus* (2 s.), *A. niger* (2 s.), *A. nidulans* (2 s.); *Penicillium notatum* (1 s.), *Saccharomyces cerevisiæ* (2 s.), *Candida albicans* (2 s.), *C. krusei* (2 s.), *C. pseudotropicalis* (2 s.), *Geotrichum candidum* (1 s.), *Ctenomyces mentagrophytes* (2 s.), *Trichophyton rubrum* (2 s.), *Mucor mucedo* (1 s.).

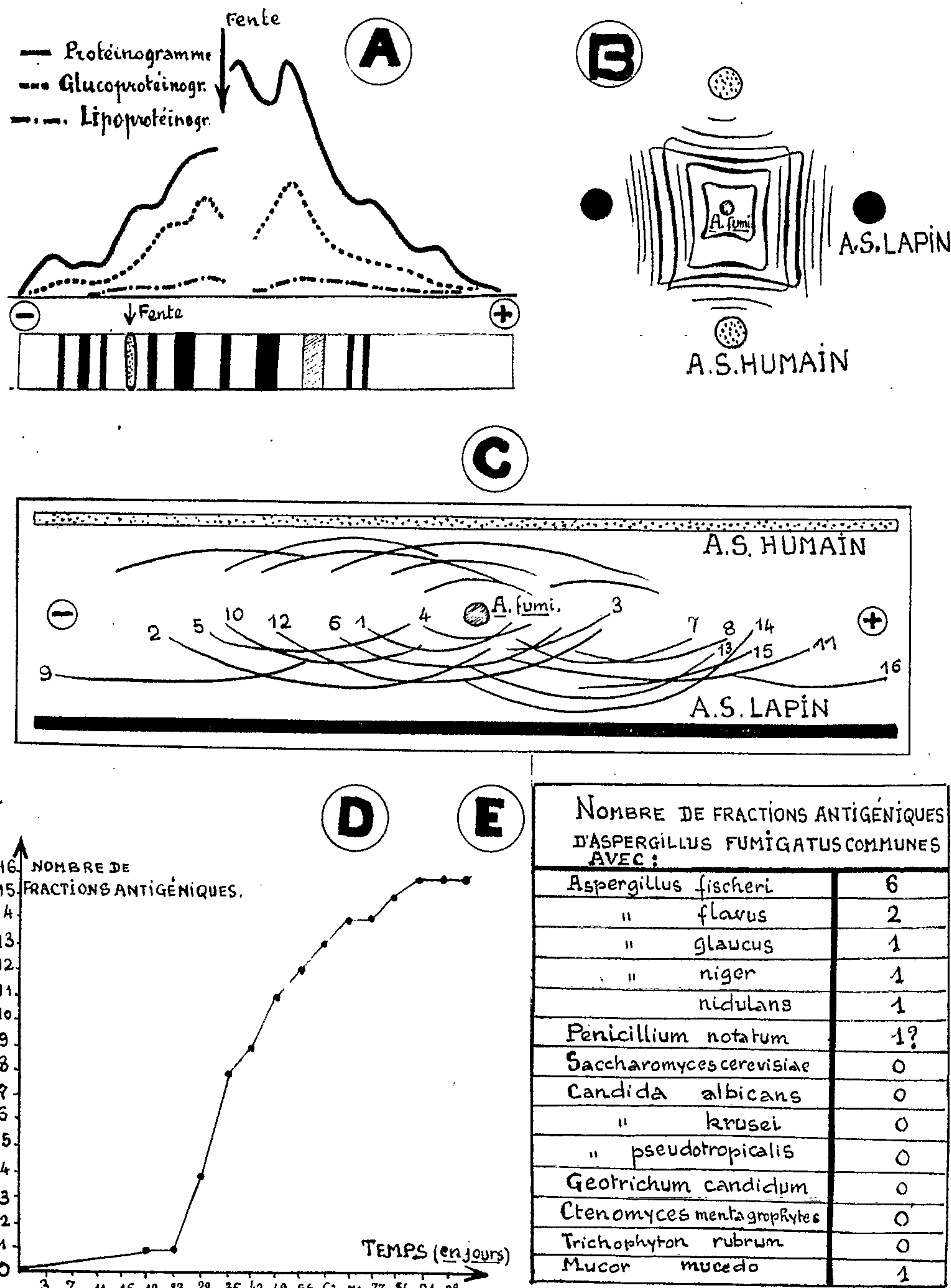
Pour chaque espèce ont été réalisés un antigène brut lyophilisé utilisé pour l'immunisation des lapins (technique de Freund : 40 lapins actuellement en expérience) et un antigène standard (extrait brut, broyé, homogénéisé soumis aux ondes sonores dans une solution de ClNa 0,018 M, puis lyophilisé) destiné à l'analyse antigénique. Pour *A. fumigatus* un extrait délipidé a été en outre préparé et des lapins supplémentaires immunisés avec cet antigène et avec l'antigène standard.

L'électrophorèse en gélose de l'antigène standard *A. fumigatus* révèle huit fractions protéiques dont cinq majeures et trois fractions glucoprotéiques. Le gel d'amidon montre dix fractions (tableau A).

L'analyse immunoélectrophorétique la plus précise a été réalisée en appliquant les antisérums préparés avec l'extrait brut contre l'antigène standard. Elle révèle un maximum de 16 composants bien individualisés [3] (tableau C). Ils sont objectivés au cours de l'immunisation dans l'ordre schématisé par le tableau D qui montre la rapidité du processus et l'augmentation brutale du nombre (de 1 à 8) des anticorps entre le 23e et le 35e jour.

Aux antisérums *A. fumigatus* ont été opposés les antigènes standards des 14 autres espèces précitées [4] et l'identification immunoélectrophorétique des fractions communes ainsi observées est en voie d'achèvement; nous pouvons déjà préciser qu'elles sont toujours peu nombreuses (tableau E) même dans le genre *Aspergillus* [*A. fischeri* fait exception, mais *A. fumigatus* en dériverait par perte de la phase ascosporée suivant Thom et Raper (1945)], mais cependant diverses s'étalant largement sur le diagramme d'*A. fumigatus*.

Par ailleurs, l'étude immunoélectrophorétique du sérum de quatre patients atteints d'Aspergillome pulmonaire appliqué contre l'antigène *A. fumigatus* a mis en évidence cinq arcs de précipitation (une fois sept, *cf.* tableau C)



Nombre de fractions antigéniques d'Aspergillus fumigatus communes avec :	
Aspergillus fischeri	6
" flavus	2
" glaucus	1
" niger	1
nidulans	1
Penicillium notatum	1?
Saccharomyces cerevisiae	0
Candida albicans	0
" krusei	0
" pseudotropicalis	0
Geotrichum candidum	0
Ctenomyces mentagrophytes	0
Trichophyton rubrum	0
Mucor mucedo	1

dont la situation est constante dans ce diagramme. La technique d'Abelev et Zvetkov ([7]) a permis d'identifier quatre anticorps du sérum humain à quatre anticorps expérimentaux (tableau B) (une identité seulement observée par Pepys et coll., 1959) ([8]).

Conclusion. — L'immunoélectrophorèse révèle 16 fractions dans un antigène soluble extrait d'*Aspergillus fumigatus* la comparaison de cet antigène avec les extraits identiques de 12 espèces fongiques a montré à la fin le petit nombre des fractions communes et la diversité de leur nature. Quatre anticorps sur cinq à sept révélables dans le sérum des patients atteints d'Aspergillome pulmonaire ont leurs correspondants immunologiques dans les antisérums des lapins.

(*) Séance du 30 avril 1962.

(1) Seules les deux premières espèces appartiennent au même groupe de la classification de Thom et Raper (1945) (2).

(2) C. Thom et K. B. Raper, *A manual of the Astergillî*, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1945.

(3) Il existe en effet quelques traits mineurs supplémentaires dont certains sont inconstants.

(4) Hayward et coll. (1960) (5) ont observé la présence de précipitines antifongiques dans le sérum de sujets allergiques. Pepys et coll. (1959) (6) ont révélé par un antisérum *A. fumigatus* de lapin une fraction commune avec *P. notatum*. Nous n'avons obtenu qu'un arc douteux et peut-être aspécifique.

(5) B. J. Hayward, R. Augustin et J. L. Longbottom, *Acta allergologica*, 15, 1960, p. 87.

(6) J. Pepys, R. W. Riddel, K. M. Citron, I. M. Clayton et E. I. Short, *Amer. Rev. Respiratory Dis.*, 80, 1959, p. 167.

(7) G. I. Abelev et V. S. Zvetkov, *Voprosyi Onkologii*, 6, 1960, p. 57.

Laboratoire de Parasitologie,
Faculté Mixte de Médecine et Pharmacie, Lille.)

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1962.
(*Suite.*)

Effect of phosphates and trace-elements (Molybdenum, Vanadium, Boron and Arsenic) on the microbial population of a soil in relation to the phenomenon of nitrogen fixation, by NIL RATAN DHAR, B. BOSE. *On nitrogen loss during nitrification in cultures of nitrifying organism*, by NIL RATAN DHAR, S. B. SINHA. Vol. XXV, Section A, Part III, 1956. *Role of trace elements in nitrogen fixation*, by NIL RATAN DHAR, K. L. NAGPAL. Vol. XXV, Section A, Part IV, 1956. *Calcium phosphates and their importance in nitrogen fixation and Alkali soil reclamation*, by NIL RATAN DHAR. Vol. XXV, Section A, Part V, 1956. *Mechanism of lime saving by the applications of phosphates*, by NIL RATAN DHAR, S. G. MISRA. *Effect of phosphoric acid on leaching of lime*, by NIL RATAN DHAR, K. N. GOEL. *Adsorption of monocalcium phosphate by soils, bentonites, lignite, hydrated oxides and oxides of iron, aluminium and chromium*, by NIL RATAN DHAR, S. G. MISRA. Vol. XXV, Section A, Part VI, 1956. *Mechanism of phosphate leaching from soils*, by NIL RATAN DHAR, S. G. MISRA. *Effect of phosphates on nitrogen loss*, by NIL RATAN DHAR, K. L. NAGPAL. *Nitrate formation and fixation of atmospheric nitrogen in alkali and normal soils on the addition of organic substances containing small amounts of phosphates*, by NIL RATAN DHAR, S. K. PAL. *Retarding effect of lignite and different phosphates on the nitrogen loss in soils*, by NIL RATAN DHAR, T. N. CHOJER. *Influence of nitrification on the availability of phosphate*, by NIL RATAN DHAR, T. N. CHOJER. *Effect of mineral phosphates on nitrogen fixation effected by the oxidation of Lucerne plant*, by NIL RATAN DHAR, PRITAM SINGH. *Effects of dicalcium phosphate and organic matter on nitrogen loss in soils*, by NIL RATAN DHAR, PRITAM SINGH. *Adsorption of phosphate by titanium dioxide and ilmenite*, by NIL RATAN DHAR, K. M. VERMA. *Comparative value of indian rock phosphates and basic slags*, by NIL RATAN DHAR, D. SHARMA. *Influence of some salts upon the P_2O_5 solubility of sparingly soluble phosphates*, by NIL RATAN DHAR, D. SHARMA. *Investigations in aluminium and other sparingly soluble phosphates, rock phosphates and basic slags*, by NIL RATAN DHAR, D. SHARMA. *Studies in lime-Phosphoric acid and magnesia phosphoric acid neutralizations*, by NIL RATAN DHAR, D. SHARMA. *Studies in phosphorylation*, by NIL RATAN DHAR, GURU PRASANNA GHOSH. *Sudies in hydrous aluminium oxide-phosphoric acid and hydrous ferric oxide-phosphoric acid neutralizations*, by NIL RATAN DHAR, D. SHARMA. *Studies in titanium, iron, calcium, strontium, barium, zinc and manganese phosphates*, by NIL RATAN DHAR, K. M. VERMA. *Influence of calcium carbonate and some oxides on the solubility of sparingly soluble phosphates*, by NIL RATAN DHAR, D. SHARMA. *Influence of different phosphates in composting of wheatstraw, sawdust and mixtures of sawdust with straw and dung*, by NIL RATAN DHAR, A. C. GAUR. Vol. XXVI, Section A, Part II, 1957. *Adsorption of phosphates by a calcareous sand*, by NIL RATAN DHAR, S. G. MISRA. *Behaviour of alkali soils in fixing monocalcium phosphate from solutions*, by NIL RATAN DHAR, S. G. MISRA. *Influence of different phosphates in composting of wheat straw, saw dust and mixtures of sawdust with straw and dung*, by NIL RATAN DHAR, A. C. GAUR. Vol. XXX, Section A, Part II, 1961.

Influence of phosphate and light on the induced oxidation of sodium nitrite, by NIL RATAN DHAR, R. N. TIWARI. Vol. XXXI, Section A, Part I, 1961. *World nitrogen position*, by NIL RATAN DHAR. *Complexes compounds of acid, base and salt with nitrogenous and other organic substances*, by NIL RATAN DHAR, GURU PRASANNA GHOSH. *Complexes of adenosine, adenine, creatine and amino acid with phosphoric and other acids*, by NIL RATAN DHAR, GURU PRASANNA GHOSH. *Organic matter and calcium phosphates-increase in total and available nitrogen in soils*, by NIL RATAN DHAR. Vol. XXXI, Part II, 1961. *Influence of phosphates and light in the immobilisation and mobilisation of inorganic nitrogen*, by NIL RATAN DHAR, G. C. SHUKLA. *Influence of light and calcium phosphates in composting of town waste and straw*, by NIL RATAN DHAR, V. P. GUPTA. *Retarding influence of phosphates and paddy straw on nitrogen loss during the photochemical decomposition of oil cakes*, by NIL RATAN DHAR, V. P. GUPTA. *Influence of light in the mineralisation of nitrogen in the composting of phosphate reinforced municipal Waste*, by NIL RATAN DHAR, V. P. GUPTA. *Photosynthesis of amino acids from a mixture of nitrates and glucose*, by NIL RATAN DHAR, S. R. HASAN. *Utilisation of water hyacinth for the fixation of atmospheric nitrogen in presence of light and phosphates*, by NIL RATAN DHAR, S. R. HASAN. *Photolysis of amino acids*, by NIL RATAN DHAR, S. R. HASAN. *Loss of nitrogen during photonitrification of ammonium salts, urea and uric acid*, by NIL RATAN DHAR, S. R. HASAN. *Phosphates in the oxidation and nitrogen fixation by some of the bacteriostatic chemicals under unsterile conditions : I. zinc salts of formic and oxalic acid using bentonite as a surface*, by NIL RATAN DHAR, G. C. SHUKLA. *Phosphates in the oxidation and nitrogen fixation by some organic substances and bacteroistatic chemicals under sterile condition using bentonite and soil as surfaces*, by NIL RATAN DHAR, G. C. SHUKLA. *Loss of soil humus and nitrogen from land fed with nitrogenous fertilizers and manures and their retardation*, by NIL RATAN DHAR, J. SANYAL. *Fixation of atmospheric nitrogen in alkali soil by organic matter and phosphate*, by NIL RATAN DHAR, A. K. BANERJEE. *Loss of nitrogen from alkali soil under water loggd conditions, when ammonium sulphate is added and its retardation by napier grass (Sorghum sudanense) and bihar rock phosphate*, by NIL RATAN DHAR, A. K. BANERJEE. *Loss of nitrogen from alkali soils under aerated condition, when inorganic nitrogenous fertilizers are incorporated and its retardation by napier grass and bihar rock phosphate*, by NIL RATAN DHAR, A. K. BANERJEE. Allahabad, National Academy of Sciences, India; 63 fasc. 24 cm.

Proceedings of the symposium on the chemistry of co-ordination compounds, Agra, 1959, Part III. *Complex formation with ortho and pyrophosphoric acid and boric acid and nitrogenous compounds, carbohydrates and other organic substances*, by NIL RATAN DHAR, GURU PRASANNA GHOSH. Allahabad, National Academy of sciences, India, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Sustancias organicas y fosfatos calcicos utilizados para aumentar la fertilidad, por NIL RATAN DHAR. Madrid, Anales de edafologia y fisiologia vegetal, Tomo XVIII, nº 6, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Forty-eighth indian science Congress. Roorkee, 1961. Presidential address. *Nitrogen problem*, by NIL RATAN DHAR; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 MAI 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur CHRISTIAN CHAMPY (1885-1962),
Membre de la section de Zoologie,
par M. **EMMANUEL FAURÉ-FREMIET** (*).

Une fois de plus notre Académie est durement éprouvée par la perte d'un de ses Membres, **CHRISTIAN CHAMPY**, décédé le 29 avril à Paris, à l'âge de 77 ans.

Notre regretté confrère était né le 18 avril 1885, dans le département des Vosges, à Uzemain, village où son père exerçait la médecine et sa mère l'enseignement. Brillant élève curieux des choses de la nature, il devait bientôt, grâce à une bourse du département, poursuivre ses études à Nancy où il prépara le P. C. N., la première année de Médecine et la licence ès Sciences naturelles. C'est alors qu'il connut des maîtres tels que Auguste Prenant et Lucien Cuénot.

En 1908, lorsque A. Prenant fut nommé professeur d'Histologie à la Faculté de Médecine de Paris, Christian Champy occupa près de lui, jusqu'en 1913, les fonctions d'assistant. Docteur en Médecine en 1911, chef de Laboratoire de la clinique gynécologique dirigée par S. Pozzi, puis J.-L. Faure, il était nommé agrégé en 1913, puis soutenait sa thèse de Sciences en 1921. Mais, entre temps, il était appelé, dès 1914, à la défense du pays; aide-major à la 71e division, il se trouvait à Badonviller, à Douaumont, à Tavanne, à Vauquois avec le 5e bataillon du 358e régiment d'Infanterie; puis comme médecin-major chef, avec le 370e régiment. Après la guerre, il était nommé professeur agrégé à titre définitif en 1921, chef du Laboratoire de Morphogenèse à l'École pratique des Hautes Études en 1927, Professeur d'Histologie à la Faculté de Médecine en 1927, Membre de l'Académie de Médecine en 1936, Membre de l'Académie des Sciences en 1953; telles sont les principales étapes de sa brillante carrière.

Christian Champy était officier de la Légion d'honneur et son activité clandestine pendant la seconde guerre lui valut la médaille de la Résistance.

L'activité scientifique de notre regretté confrère s'est inlassablement poursuivie pendant plus d'un demi-siècle en de nombreux domaines de la Biologie et de la Pathologie. Elle débute en 1908, auprès d'Auguste Prenant. La connaissance de la cellule se renouvelait alors avec la découverte de structures cytoplasmiques dont on soupçonnait déjà la profonde signification fonctionnelle; c'était d'une part l'ergastoplasme de Bouin et Garnier; de l'autre, les mitochondries de Benda. Abordant l'étude du chondriome dans diverses cellules où il n'avait pas encore été décrit, Champy pouvait conclure qu'il représentait bien un constituant cellulaire universel. L'examen des cellules de la lignée spermatique chez les Batraciens lui montrait, à cet égard, d'intéressants aspects morphologiques; mais l'étude des cellules intestinales apportait un fait nouveau. Au cours de la digestion d'aliments divers, les différents états physiologiques de ces cellules s'accompagnent de changements d'aspect des mitochondries, changements si caractéristiques qu'on ne pouvait plus douter de la part active qui revient à ces organites dans les mécanismes biochimiques de l'absorption alimentaire.

La curiosité toujours en éveil de Champy le dirigea bientôt vers de nouveaux problèmes, ceux, par exemple, de la multiplication cellulaire dans les tissus cultivés *in vitro* suivant la technique que A. Carrel avait récemment mise au point. Une fine analyse de l'évolution morphologique des explants lui permit de caractériser physiologiquement les différentes zones d'une culture en voie de croissance et surtout de préciser l'importante notion de la dédifférenciation cellulaire corrélative d'un accroissement du pouvoir de multiplication. Comparant alors le devenir *in vitro* de différents tissus embryonnaires ou adultes, normaux ou néoplasiques, il constatait que les cellules cancéreuses se comportent comme si elles étaient déjà dédifférenciées.

De tels résultats s'inséraient dans le cadre plus étendu des problèmes généraux de la morphogenèse dont Champy avait pressenti, dès ses premiers travaux, la signification profonde, et dont il cherchait opiniâtrement à poursuivre l'analyse. L'accélération des processus de la métamorphose provoquée chez les larves de Batraciens par les tissus et les extraits thyroïdiens lui offrait une nouvelle voie d'accès vers ces problèmes. Reprenant l'expérience de Gudernatsch et la complétant par une analyse histologique méthodique, il montrait que tissus et extraits thyroïdiens agissent, chez le Têtard, en provoquant dans certaines zones tissulaires bien définies, une active prolifération des cellules. Le dénombrement des mitoses lui donnait alors une mesure de cette activité qu'il exprimait par un « coefficient mitotique », première forme de ce qu'on calculera plus tard sous le nom d'index mitotique.

Fort de telles indications, Champy pouvait étendre plus largement encore l'étude expérimentale de la morphogenèse. Le développement des caractères sexuels secondaires sous l'action des glandes génitales lui offrait alors d'incomparables sujets d'analyse. Citons l'histogenèse des plumes et ses diverses modalités; le développement des bois chez les Cervidés; de la crête chez les Gallinacés; de différents appendices chez de nombreux Insectes. Ces derniers exemples permettaient à Champy d'entreprendre une étude biométrique qui le conduisait à la très suggestive notion des « disharmonies de croissance », où comme on le dira plus tard, des croissances allométriques.

Les résultats apportés par ces multiples et diverses investigations traçaient largement la voie dans laquelle notre confrère devait œuvrer jusque vers ses derniers moments. Multiplication et différenciation des cellules; croissance des tissus et croissance de l'organisme; interactions régulatrices par le jeu complexe des actions hormonales et des actions nerveuses avec leurs médiateurs chimiques; évolution des tissus normaux et des tissus néoplasiques; mécanismes biochimiques des agressions cancérigènes; tels sont les thèmes majeurs qui devaient guider jusqu'au bout son inlassable activité.

Esprit original et enthousiaste servi par une large culture zoologique, histologique et physiologique, Christian Champy a su porter son attention sur des problèmes biologiques riches de signification. Travailleur infatigable et hardi, il a su les aborder par des voies nouvelles et ingénieuses, au mépris des difficultés et des embûches qui attendent le chercheur audacieux. Tempérament combatif, il a suscité des controverses et des critiques, mais celles-ci prouvaient que ses tentatives étaient généreuses et que la valeur de l'enjeu justifiait tous les risques d'une éventuelle témérité. Il a beaucoup œuvré et il a fait beaucoup œuvrer; n'oublions pas parmi ses collaborateurs les plus proches, sa fille et son gendre, Mme et M. Coujard et Mme Champy-Hatem; qu'ils trouvent ici l'expression émue de nos sincères condoléances.

(*) Séance du 21 mai 1962.

Notice nécrologique sur Jean-Lucien Andrieux (1887-1962), *Correspondant pour la section de Chimie,* par M. **Paul Pascal** (*).

Jean-Lucien Andrieux est né à Royère, dans la Creuse, le 18 octobre 1887.

D'abord attiré par les Sciences naturelles, c'est à la Faculté des Sciences de Grenoble qu'il acquit ses premiers grades dans cette discipline : licence et diplôme d'études supérieures; mais ses études furent brusquement interrompues par la mobilisation, le 4 août 1914.

Il prit part aux premiers combats de Lorraine, de Belgique et de Champagne; mais une grave blessure, reçue le 4 mai 1915, le rendit inapte au service actif du front.

Il put cependant recommencer à servir dès le début de sa convalescence et fut chargé d'assurer la création d'un centre de contrôle analytique dans une usine privée fabriquant des obus et du matériel de guerre. Mais cette vie nouvelle et l'intérêt qu'il prit à l'élaboration des métaux et des alliages spéciaux devaient radicalement modifier son orientation scientifique.

Dès sa libération, en juin 1919, il regagnait sa chère Faculté des Sciences de Grenoble, où devait se dérouler toute sa carrière; mais, cette fois, il y obtenait son admission comme préparateur de Chimie pour la chaire de Chimie minérale, occupée par un des pionniers de la Chimie physique : Albert Recoura.

Il reprenait ses études dans cette nouvelles discipline et, après l'obtention d'une seconde licence, il commençait à se livrer à des recherches personnelles, sous la direction du Professeur Flusin, en vue d'obtenir le grade de docteur ès sciences.

C'est en juin 1929 qu'Andrieux présenta son travail sur l'*Électrolyse des oxydes métalliques dissous dans l'anhydride borique ou les borates fondus*; le jury était présidé par notre confrère Georges Urbain, assisté en particulier par Eugène Darmois qui fut bientôt des nôtres. La qualité de ce Mémoire attirait bientôt l'attention de la Société Chimique et de l'Académie des Sciences, qui lui accordèrent respectivement leurs prix Ancel et Cahours.

Sous ces auspices, Andrieux obtenait presque immédiatement une maîtrise de conférences à la Faculté des Sciences de Grenoble et, trois ans après, la retraite anticipée du Professeur Flusin lui permettait d'accéder, en 1933, à la chaire d'Électrochimie et d'Électrométallurgie qu'il occupa jusqu'à la mort d'Albert Recoura. En 1943, il succédait à ce dernier comme Professeur de Chimie générale.

Mais déjà, en 1921, le Professeur Flusin avait obtenu la création d'un Institut d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, rendu nécessaire par le développement des industries spécifiques de cette région des Alpes; Andrieux l'avait passionnément aidé à en assurer le développement et en fut récompensé par sa nomination aux fonctions de sous-directeur.

Il en devenait le Directeur en 1933, en même temps que Professeur de la Chaire correspondante et avait la satisfaction d'assurer l'achèvement des nouveaux laboratoires, tandis que le niveau de l'enseignement qu'il professait en compagnie de ses autres collègues justifiait en 1947, la transformation de cet Institut en École Nationale Supérieure. Du même coup, il pouvait obtenir les crédits qui permirent, en 1953, d'achever l'édification complète des laboratoires prévus par un plan audacieux.

Et c'est ainsi qu'en 32 ans d'efforts fut terminé un magnifique ensemble, doté d'un matériel moderne, qui fut en quelque sorte l'amorce de ce grand

Centre culturel de Grenoble, dont la France a maintenant le droit d'être fière.

Andrieux était maintenant définitivement fixé à Grenoble, où ses débuts avaient été assez durs et ses travaux inaugurés dans une solitude presque complète. Mais au fur et à mesure que s'affirmait son influence locale, il voyait venir à lui toute une suite de distinctions flatteuses et de collaborateurs en nombre croissant.

Déjà conseil recherché par l'industrie de la région, il était élu dès 1939, et constamment réélu depuis, à la Commission de Chimie minérale du Centre de la Recherche Scientifique; il était encore appelé, en 1946, au Comité Consultatif des Universités et porté, en 1954, à la présidence de sa Section de Chimie. En 1956, il était désigné pour siéger à la Commission scientifique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble. L'année suivante, il était nommé officier de la Légion d'honneur et Commandeur de l'ordre des Palmes académiques.

Malgré ses occupations et ses préoccupations administratives, Andrieux a poursuivi jusqu'à la fin, soit seul, soit avec de nombreux collaborateurs, les travaux qui l'avaient rapidement fait connaître. Nos *Comptes rendus* en ont eu presque toujours la primeur, mais de nombreux Mémoires, répartis dans les périodiques spécialisés en ont développé les détails et fait connaître la technique.

L'Académie a plusieurs fois donné la preuve de l'intérêt qu'elle portait à cette œuvre très homogène. Après le prix Cahours décerné au jeune chercheur en 1930, elle lui attribuait le prix Paul Marguerite de la Charlonie en 1946, puis le prix La Caze en 1952; la médaille Berthelot lui était aussi accordée. En 1953 enfin, Andrieux était élu Correspondant de notre Compagnie.

Nous devrons nous limiter à une analyse rapide de l'œuvre de ce savant. L'essentiel de celle-ci est constitué par le développement de la thèse soutenue en 1929 sur l'électrolyse des oxydes dissous dans l'anhydride borique ou les borates fondus.

Andrieux a montré que la décomposition électrolytique de ces solutions, sous tension et atmosphère contrôlées, donnait comme phénomène primaire une libération de métal à la cathode. Lorsque, dans les conditions de l'expérience, ce dernier peut réduire l'anhydride borique, du bore peut apparaître; mais, suivant les circonstances de travail, ce bore se combine au métal produit pour former un borure; dans les trois cas, les produits de la réduction électrolytique sont très faciles à séparer de la solution solidifiée restante. Andrieux, soit seul, soit avec ses élèves a généralisé ces résultats à la réduction des bains formés par des sels alcalins fondus, dérivés d'anions oxygénés, dérivés d'autres éléments que le bore, associés ou non à un oxyde dissous.

Il en est résulté un nombre important de méthodes nouvelles d'obtention de métalloïdes ou de métaux, souvent d'une grande pureté, comme le bore,

le silicium, le germanium, le zirconium, le tungstène, le chrome, etc., ou de borures caractérisés par un pouvoir abrasif élevé et une nature réfractaire exceptionnelle.

Dans la Chimie des hautes températures, Andrieux a ainsi ouvert une voie nouvelle qui n'a pas fini de fournir l'occasion de recherches fécondes. L'industrie s'est d'ailleurs empressée d'en profiter et principalement l'industrie américaine, la première intéressée à l'obtention du bore, des borures et du zirconium.

Il est bon d'insister maintenant sur l'intérêt général que présentaient ces travaux. Les borures obtenus par Andrieux étaient d'une contitution inattendue, le bore y jouait le rôle d'anions polyatomiques des types B_2, B_4 ou B_6, mais de valence négative réduite eu égard à l'exposant du bore; tel était le cas des borures alcalinoterreux MB_6. Il fallut même un certain temps pour que l'auteur se décidât à annoncer de pareils résultats.

L'analyse ultérieure de la structure par diffraction de rayons X, justifia cependant, et sans exception, tous les résultats d'Andrieux. Ainsi était démontrée la tendance générale que présente le bore à former des macro-anions formés d'un alignement ou d'un réseau d'atomes ou de groupes d'atomes mettant en commun leurs électrons pour compenser la pauvreté électronique de chacun d'eux.

L'application des méthodes électrochimiques à haute température n'a pas été restreinte par Andrieux aux bains comportant des constituants oxygénés. Une partie importante de son œuvre, exécutée en collaboration avec quelques élèves de son choix, a porté sur la préparation de certains métaux très oxydables à partir de leurs halogénures, ou de leurs alliages à partir de bains mixtes; c'est le cas pour le molybdène, le chrome, le zirconium, le germanium et leurs alliages.

Enfin, le courant électrique a encore été utilisé par Andrieux, sous vide contrôlé, pour réaliser d'intéressantes réactions thermo-électriques dans lesquelles l'équilibre était déplacé par une forte élévation de température, tandis que la phase gazeuse produite était constamment éliminée.

Tel est le cas d'un cycle de réactions permettant d'obtenir du calcium pur, basé sur la réduction de la chaux par l'aluminium dans le vide, ou sur la distillation dans le vide d'un mélange des silico-calcium et alumino-calcium que fournit l'industrie. Dans les deux cas, le calcium distille et se condense à un degré de pureté tel qu'il peut être utilisé à la réduction des halogénures d'uranium sans adultérer le métal libéré.

Dans le même ordre d'idées, mais en dehors de toute intervention du courant électrique, nous mentionnerons enfin, parmi les derniers travaux de notre regretté Correspondant, ceux qui visaient à préciser les conditions de durcissement des métaux par boruration superficielle, grâce à l'action à chaud du chlorure de bore en vapeur mêlé à des doses convenables d'hydrogène.

Comme on le voit, Andrieux s'orientait progressivement vers la préparation des matériaux utilisés dans les réacteurs nucléaires ou les moteurs et engins à réaction.

Jusqu'à sa mise à la retraite, tous les instants de liberté que lui laissaient ses obligations professionnelles et familiales furent consacrés par Andrieux à ses travaux personnels, à ses élèves, à ceux qui venaient solliciter ses conseils. Les premières atteintes du mal qui devait l'emporter ne changèrent rien à sa vie laborieuse ni n'altérèrent l'affabilité bien connue de son accueil.

Il eut au moins la satisfaction d'être payé de ses peines par la réalisation du rêve qu'il avait sans cesse poursuivi de doter la Faculté des Sciences de Grenoble d'une grande École Supérieure d'Électrochimie répondant à l'un des besoins naturels de sa Région d'adoption.

Il a eu aussi le privilège de trouver à son foyer une compagne capable de suivre ses travaux et de le soutenir ainsi doublement dans la vie; c'est à elle et aux siens que doivent maintenant aller notre hommage respectueux et notre douloureuse sympathie.

(*) Séance du 21 mai 1962.

Notice nécrologique sur ISRAËL HOLMGREN (1871-1961),
Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie,
par M. **ROBERT DEBRÉ** (*).

ISRAEL HOLMGREN est né le 12 juin 1871 à Uppsala. Son père, Fritiof Holmgren fut un professeur de Physiologie célèbre de l'Université d'Uppsala. Depuis 1913 jusqu'à sa retraite en 1936 il occupa la place de professeur de Médecine générale à l'Institut Karolinska et en même temps il fut chef de service de Médecine générale à l'Hôpital Serafin. Il fut élu en 1925 membre du jury de la première chambre où il se distingua comme orateur quand il plaida pour la politique libérale et pour la médecine.

Après avoir été nommé Emeritus, il devint le rédacteur en chef des *Acta Medica Scandinavica.*

Holmgren eut beaucoup de liens avec la France. En 1923, il représenta l'Institut Karolinska pour le 100e anniversaire de Pasteur à Paris et à Strasbourg. En 1926, il représenta l'Institut Karolinska et la Société de Médecine suédoise au jubilé de Laennec à Paris. Il fut également le représentant de l'Institut Karolinska au Congrès de Médecine générale à Montpellier en 1929. Il était Membre de l'Association des Médecins de Langue française depuis 1911 ainsi que Membre du Conseil d'Administration de l'Alliance française à Stockholm. En 1936, il fut nommé Docteur *honoris causa* de l'Université de Paris. En 1938, l'Académie des Sciences l'élut comme Correspondant.

Holmgren fut un remarquable professeur de clinique s'occupant de recherches scientifiques avec assiduité. Ses études touchent à des domaines très différents.

Les premières recherches scientifiques faites par Israël Holmgren se rapportaient à la glande thyroïde et à son influence sur le développement. L'auteur fait remarquer combien un hyperfonctionnement de la glande thyroïde nuit au développement, spécialement pendant la période pubertaire. Puis il s'intéressa au problème de la tuberculose. Il mit au point une méthode pour extraire l'exsudat pleural par insufflation d'air. Pendant cette période il s'intéressa aussi aux maladies de l'intestin. Après avoir pris part aux observations faites par Schmidt et Strassburger en 1901, sur les fermentations anormales des hydrocarbures de l'intestin chez certains malades, il commença à s'intéresser à ces problèmes. Il fut le premier qui remarqua combien cette maladie est fréquente. Il entreprit la coloration des excréments avec l'iode pour étudier l'iodophilie dans la fermentation dyspeptique. Il a montré en effet que cette maladie est en réalité une véritable « maladie infectieuse », due, non à la digestion défectueuse des aliments et en particulier de l'amidon et de la cellulose, mais à la pullulation dans l'intestin des bactéries iodophiles.

Pour le traitement de l'ulcère peptique, il recommanda un des premiers, le régime riche en calories à la place du jeûne usuel. Cette façon de penser souleva de vives discussions. Cependant l'opinion de Holmgren fut démontrée exacte.

On doit encore au Professeur I. Holmgren une méthode d'étude de la fragilité des petits vaisseaux. En appuyant assez fort un stéthoscope sur le front d'un sujet sain ou d'un malade, il avait constaté qu'on provoque de fines pétéchies ou de petites hémorragies sous-cutanées, dont l'existence peut faciliter le pronostic chez les hypertendus exposés aux hémorragies cérébrales, car elles indiquent le degré de résistance des vaisseaux. Il a fait construire un appareil à vide qui permet d'apprécier cette résistance, en fonction du siège de l'exploration, du degré du vide et de la durée de son action.

Ses dernières années comme professeur furent remplies par des charges administratives. Malgré cela il trouvait du temps pour se consacrer aux phénomènes neurologiques ainsi qu'au cancer et aux problèmes de l'artériosclérose. A l'âge de 86 ans, il rassembla ses documents sur la fragilité des vaisseaux et la tension artérielle qu'il publia ainsi qu'une étude sur la phosphaturie, sur les problèmes psychologiques dans les services de médecine, sur la vieillesse, sur l'alcoolisme et, enfin, un article qui a pour titre *Cortisone ou Aspirine, etc.* A l'âge de 87 ans, Holmgren a publié deux importants volumes de Mémoires très intéressants donnant une bonne image des conditions de la médecine suédoise pendant sa longue vie.

Holmgren fut le plus grand représentant de la médecine interne et de la clinique dans les pays nordiques. Son autorité, sa haute valeur intel-

lectuelle et morale étaient incontestées. Il était un fidèle admirateur et ami de notre pays, lié par l'estime et la sympathie à nos maîtres, Widal, Lemierre en particulier. Il a gardé jusqu'à sa mort, le 20 septembre 1961, à l'âge de 90 ans, une extraordinaire vitalité et le goût du combat contre la tyrannie et l'injustice en même temps que la dévotion à la bonne médecine et à la recherche. Sa vie et son œuvre sont un exemple.

(*) Séance du 14 mai 1962.

NOTICES HISTORIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

M. **René de Mallemann** adresse à l'Académie une *Notice sur la vie et les travaux* de son prédécesseur **Pierre Teilhard de Chardin** (1881-1955). Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et discours*.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Robert Courrier** signale la présence de MM. **H. M. Evans**, Professeur émérite de l'Université de Californie, à Berkeley et **John W. Everett**, Professeur d'anatomie à la « Duke University » de Durban, M. **Gaston Julia** celle de M. **Alexandre Kurosh**, Professeur à l'Université de Moscou et M. **Jean-Jacques Trillat** celle de M. **Katsuhiko Sekine**, Professeur à l'Université de Tokyo. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. **André Lichnerowicz** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Mécanique, par la mort de M. *Joseph Pérès*.

L'Académie est informée d'une **International conference on water pollution research**, qui se tiendra à Londres, du 5 au 7 septembre 1962.

Le **Conseil national des recherches**, de Rome, signale que le **prix Christophe Colomb**, de 5 000 000 de lires, sera décerné en 1962 à des travaux relatifs aux Communications aériennes et invite l'Académie à présenter, avant le 31 août, les suggestions qu'elle jugerait utiles.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Paul Pascal** fait hommage à l'Académie du 19e volume paru de son *Nouveau traité de chimie minérale*. Il s'agit du 3e fascicule du tome XV, entièrement consacré aux éléments *transuraniens*. Avec les deux premiers

relatifs à l'uranium et à ses combinaisons, il forme une Encyclopédie des éléments fissibles, d'une ampleur (2 500 pages environ et près de 6 500 références) qui n'a pas d'équivalent dans les livres parus jusqu'ici sur les mêmes questions.

Les trois fascicules ont été rédigés en majeure partie par des ingénieurs du Commissariat à l'énergie atomique, mais le tiers du dernier volume est dû à la plume de M. Haïssinsky qui a veillé également à l'ordonnance des autres articles.

M. **Paul Wintrebert**, adressant en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Le Vivant, créateur de son évolution*, écrit ce qui suit :

Les progrès actuels de la physiologie et de la biochimie donnent raison à Lamarck selon lequel l'adaptation est l'immunisation d'une déficience fonctionnelle antigénique combattue par un anticorps qui, en s'unissant à la nucléoprotéine, forme le gène héréditaire. Les fondements et les conséquences de cette « thèse du vivant » étant établis, les théories courantes sont discutées.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Ciba foundation study group n° 12. *Curare and curare-like agents in honour of Professor C. Chagas.*

2° *Ciba foundation symposium on the exocrine pancreas. Normal and abnormal functions.*

3° Pierre Monnet. *L'insolation. Sa mesure et son dosage* (*Application pratique* et *Conclusion*). Deux fascicules et un addendum dactylographié.

4° *Studier i Pite Lappmarks kärlväxtflora med särskild hänsyn till skogslandet och de isolerade fjällen* av Gunnar Wistrand. (Thèse, Uppsala.)

5° *Lövvegetationen i mollösunds socken* av Reinhold Ivarsson. (Thèse, Uppsala.)

6° *Migraine in school children. A study of the incidence and short-term prognosis, and a clinical, psychological and electroencephalographic comparison between children with migraine and matched controls.* Akademisk avhandling av Bo S. V. Bille. (Thèse, Uppsala.)

7° *Lymphography. An animal study on the diagnosis of* V × 2 *carcinoma and inffammation.* Akademisk avhandling av Bengt Tjernberg. (Thèse, Uppsala.)

8° *Studies on the intrarenal separation of red cells and plasma.* Akademisk avhandling av Hans R. Ulfendahl. (Thèse, Uppsala.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Surpression engendrée par la fermeture complète instantanée d'une conduite avec cavitation et pertes de charge localisées à l'extrémité aval* (*pour* $0{,}5 < Y'_0 < 1$). Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Dans ce cas, la surpression ne dépasse pas $\xi_* = av_0/g$ si la perte de charge demeure comprise entre deux limites déterminées.

Dans ce travail qui fait suite à une Note antérieure [1], nous supposons les pertes de charge localisées dans un diaphragme placé à l'extrémité aval de la conduite comme l'indique la figure 1.

Nous utilisons la méthode graphique en considérant les valeurs relatives comme nous l'avons indiqué dans un travail antérieur [2] en posant

$$Y'_0 = \frac{Y_0}{\xi_*} \quad \text{et} \quad p'_0 = \frac{P_0}{\xi_*},$$

P_0 étant la perte de charge pour le débit q_0 et Y_0 étant la somme $y_0 + y_a$ de la pression statique y_0 et de la pression atmosphérique y_a.

On a nécessairement $P_0 < Y_0 - y_a$ et donc

$$(1) \qquad p'_0 < Y'_0 - y'_a, \quad \text{avec} \quad y'_a = \frac{y_a}{\xi_*}.$$

Les intervalles de temps successifs considérés sont pris égaux à la durée μ d'un aller-retour d'onde ce qui correspond à une unité de temps relatif.

Le lieu du point de fonctionnement t_A est évidemment (*fig.* 2) à gauche de l'axe $O\xi'$ ($q' < 0$) la droite Δ' ($\xi' = -Y'_0$) et, à droite de cet axe ($q' > 0$), si une cavité préexiste, la parabole P' d'équation

$$\xi' = -Y'_0 + p'_0 q'^2$$

Dans cette Note, nous nous limitons au cas où l'on a

$$0{,}5 < Y'_0 < 1.$$

On voit sur la figure 3 qu'on a

$$q'_2 = -1 + Y'_0 < 0, \qquad q'_a = -1 + 2Y'_0 > 0.$$

Le point 3 intersection de la droite D et de la parabole P' a une abscisse q'_3 donnée par l'équation

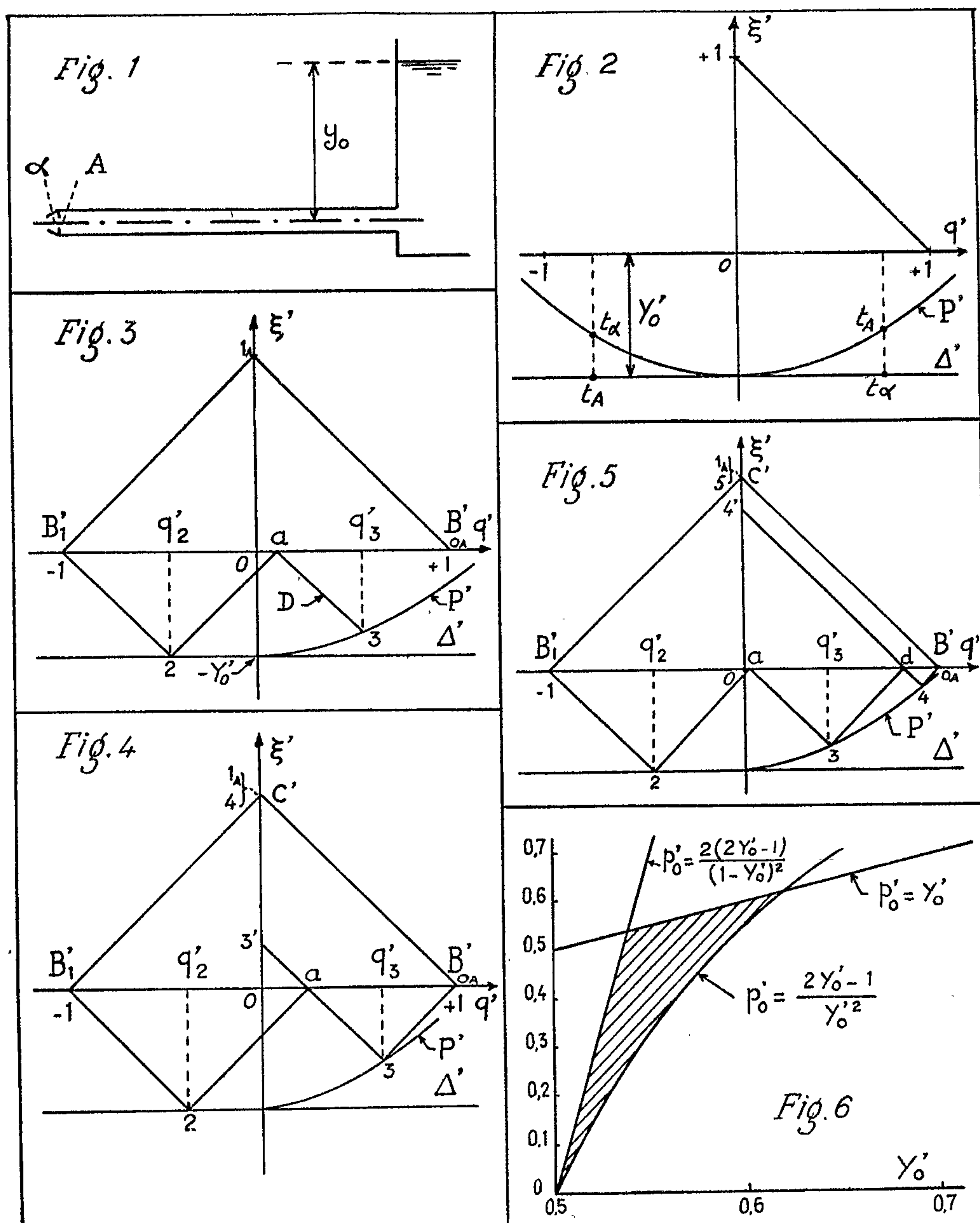
$$(2) \qquad p'_0 q'^2_3 + q'_3 + 1 - 3Y'_0 = 0.$$

Deux cas sont à distinguer :

Premier cas. — Si l'on a

$$p'_0 < \frac{2(2Y'_0 - 1)}{(1 - Y'_0)^2}, \tag{3}$$

q'_3 est supérieur à $|q'_2|$ et la cavité se referme entièrement pendant la troisième unité de temps.



On voit aisément que la condition pour que ξ ne dépasse pas ξ_*, c'est-à-dire pour que ξ' ne dépasse pas l'unité, est que p'_0 soit supérieur à la valeur p'_{0L} pour laquelle le graphique se referme sur lui-même (*fig.* 4), le

point 4 venant en 1_A sur $O\xi'$, et qui est égale à

$$(4)\qquad p'_{0L} = \frac{2Y'_0 - 1}{Y'^2_0}.$$

Donc, dans ce cas, pour avoir $\xi' < 1$, il faut que p'_0 satisfasse à la double condition

$$(5)\qquad p'_{0L} = \frac{2Y'_0 - 1}{Y'^2_0} < p'_0 < \frac{2(2Y'_0 - 1)}{(1 - Y'_0)^2}.$$

On vérifie aisément que la condition (1) prise à l'extrême limite ($y'_a = 0$) et la condition $p'_0 > p'_{0L}$ définie par la relation (4) ne sont compatibles que pour les valeurs de Y'_0 comprises entre 0,50 et 0,618.

Deuxième cas. — Si l'on a

$$(6)\qquad p'_0 > \frac{2(2Y'_0 - 1)}{(1 - Y'_0)^2},$$

q'_3 est inférieur à $|q'_2|$ et la cavité ne se referme entièrement que durant la quatrième unité de temps.

Pour qu'on ait encore $\xi' < 1$, il faudrait que p'_0 soit supérieur à la valeur limite pour laquelle le diagramme se referme (*fig.* 5) : x_1 désignant l'abscisse du point d, la valeur limite correspondante p'_{0L} de p'_0 serait donnée, ainsi que x_1, par le système d'équations

$$(7)\qquad \frac{p'_{0L}}{2} = \frac{2Y'_0 - 1 + x_1}{(1 + x_1)^2} = \frac{4Y'_0 - 1 - x_1}{(2Y'_0 - 1 + x_1)^2}.$$

Pour pouvoir concilier la condition (1) et la condition $p'_0 > p'_{0L}$ définie par le système (7), il faudrait que la vitesse initiale de l'eau soit de l'ordre de 25 m/s, ce qui n'est jamais réalisé en pratique, les vitesses ne dépassant guère 6 ou 7 m/s dans les cas extrêmes.

On peut donc conclure qu'en pratique, pour que la surpression ξ ne dépasse pas $\xi_* = av_0/g$, dans l'intervalle considéré :

$$\frac{1}{2} < Y'_0 < 1.$$

il faut qu'on ait une perte de charge p'_0 satisfaisant aux conditions (1) et (5), ce qui implique que Y'_0 demeure inférieur à 0,618.

L'aire délimitée par les trois courbes

$$p'_0 = \frac{2Y'_0 - 1}{Y'^2_0}, \quad p'_0 = \frac{2(2Y'_0 - 1)}{(1 - Y'_0)^2} \quad \text{et} \quad p'_0 = Y'_0,$$

tracées sur la figure 6, montre la zone dans laquelle les conditions (1) et (5) sont satisfaites simultanément dans le cas limite $y'_a = 0$.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3055.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 692.

(*Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *L'observation des objets en milieu gazeux. Application à l'étude de la contamination dans le microscope électronique.* Note (*) de MM. **Gaston Dupouy**, **Frantz Perrier** et **Louis Durrieu**.

Il est possible de réaliser des microchambres étanches, de construction relativement simple, qui permettent d'examiner des objets dans une atmosphère gazeuse et sous la pression atmosphérique. Les auteurs montrent comment, au moyen de divers dispositifs, ils ont pu observer des objets en les mettant à l'abri de la contamination.

Le microscope électronique présente de graves limitations qui restreignent encore le domaine de ses applications. L'une des plus importantes est due à l'obligation d'introduire les objets dans le corps vide de l'instrument. En particulier, si l'on examine du matériel biologique, les parois des cellules éclatent dans le vide; on ne peut observer que des objets morts. En outre, la dessiccation rapide de la matière organique altère plus ou moins profondément les structures étudiées.

L'idée de placer le spécimen en cours d'observation dans les conditions normales où il se trouve habituellement est venue à l'esprit des expérimentateurs presque à la naissance du microscope électronique [R. Rudenberg ([1]), 1934; F. Krause ([2]), 1937].

En 1935, L. Marton ([3]) suggère de mettre l'échantillon à étudier dans une microchambre, afin de suivre l'évolution d'une attaque chimique de l'objet par un gaz approprié.

Divers dispositifs d'observation en milieu gazeux sont successivement conçus et réalisés par E. Ruska ([4]) et von Ardenne ([5]). Dans les montages de ces auteurs il y a cependant communication entre la réserve de gaz et le corps du microscope électronique lui-même; mais la fuite permanente s'effectue à travers des diaphragmes percés de trous de très petit diamètre, ce qui permet de maintenir un vide suffisant dans le microscope.

I. M. Abrams et J. W. Mc Bain ([6]), en 1944, construisent une petite chambre close, dans laquelle on peut placer un objet humide. Le faisceau d'électrons passe à travers deux films minces de collodion qui couvrent deux ouvertures circulaires de 0,1 mm de diamètre.

Il semble que, depuis l'époque de ce dernier travail, la question soit restée en sommeil et n'ait pas fait de progrès jusqu'en 1958. A partir de ce moment-là, de nouvelles chambres voient le jour. Nous citerons les travaux de T. Ito et K. Hiziya ([7]), I. G. Stojanova ([8]), H. G. Heide ([9]).

Mme Stojanova expérimente, avec succès, une microchambre construite en vue d'observer des objets en milieu gazeux; elle peut également, par la microdiffraction, suivre le processus de transformation de l'argent en sulfure d'argent sous l'action de l'hydrogène sulfuré. Mme Stojanova et

ses collaborateurs étendent ensuite ces recherches à l'étude du collagène à l'état humide et à l'observation de microorganismes vivants ([10]).

De son côté, Heide réalise une chambre analogue dans laquelle divers gaz peuvent être utilisés sous des pressions variables entre une fraction de Torr et 760 Torr. Il étudie le comportement de bactéries ([11]) (*Bacterium coli*) placées dans l'air sous pression réduite et soumises à l'action du faisceau d'électrons. Mais nous retiendrons surtout, de son travail, la part qui se rapporte à la préservation de la contamination de l'objet observé. Les résultats obtenus par Heide sur ce sujet sont fort intéressants et nous allons y revenir.

De notre côté, nous avons réalisé une cellule porte-objet permettant d'examiner les objets sous la pression atmosphérique dans de l'air saturé d'humidité ([12]). Avec ce dispositif nous avons photographié diverses bactéries dans le grand microscope travaillant sous 1 million de volts ([13]). Ces bactéries sont restées vivantes après irradiation sous le faisceau d'électrons et elles ont pu se reproduire dans des milieux de culture convenables.

Il apparaît donc que l'observation des objets dans des microchambres à gaz appropriées donne aujourd'hui de nouveaux espoirs d'étendre le domaine d'emploi du microscope électronique. Cette extension sera facilitée si l'on peut réaliser des chambres d'une construction particulièrement simple. La présente Note a pour but de décrire de tels dispositifs et d'exposer les résultats que nous avons obtenus pour la solution du problème de la contamination des objets.

Le phénomène de la contamination. — Le phénomène de la contamination de l'objet préoccupe tous les utilisateurs d'un microscope électronique. Il se traduit, d'une manière générale, par une altération rapide de la qualité des images observées.

Deux méthodes peuvent être appliquées pour ralentir ou éliminer cette contamination. La première ([14]) consiste à porter l'échantillon à examiner à une température relativement élevée, quelques centaines de degrés par exemple. Dans la deuxième ([15]), au contraire, on abaisse la température de l'échantillon à quelques dizaines de degrés au-dessous de zéro, et même davantage. Ces deux méthodes s'adaptent surtout à l'observation des films métalliques minces.

Mais, parfois, il n'est pas possible de faire appel à ces procédés : c'est le cas lorsqu'il s'agit d'examiner des dépôts de suspensions ou de solutions, des fumées d'oxydes métalliques, ou tous autres micro-objets posés sur des grilles-supports avec membrane.

Divers auteurs, parmi lesquels R. Castaing et J. Descamps ([16]), H. G. Heide ([11]), T. Komoda et N. Morito ([17]), ont montré que la contamination pouvait être notablement ralentie et même évitée si l'on place le spécimen à examiner dans une atmosphère de gaz : l'oxygène ou l'air en particulier. La plupart de ces auteurs ont réalisé des chambres où ils

font varier la nature du gaz et sa pression. Cela nécessite, bien sûr, un appareillage plus ou moins complexe.

H. G. Heide ([11]) a montré que la vitesse de contamination décroît quand la pression augmente. Heide précise même que dans l'air ou dans l'oxygène il y a destruction du carbone à partir d'une valeur de la pression de 10 à 20 Torr. Il a pu faire une très jolie expérience dans laquelle des cristaux d'oxyde de molybdène, après avoir été contaminés, sont débarrassés de la couche de contamination qui altérait leur image.

Nous avons mis au point trois types de microchambres assez simples, à l'intérieur desquelles l'échantillon à observer baigne dans de l'air à une pression voisine de la pression atmosphérique. Les objets choisis sont des cristaux d'oxyde de magnésium.

Premier type de microchambre. — La réalisation de la microchambre s'effectue en trois temps (*fig.* 1).

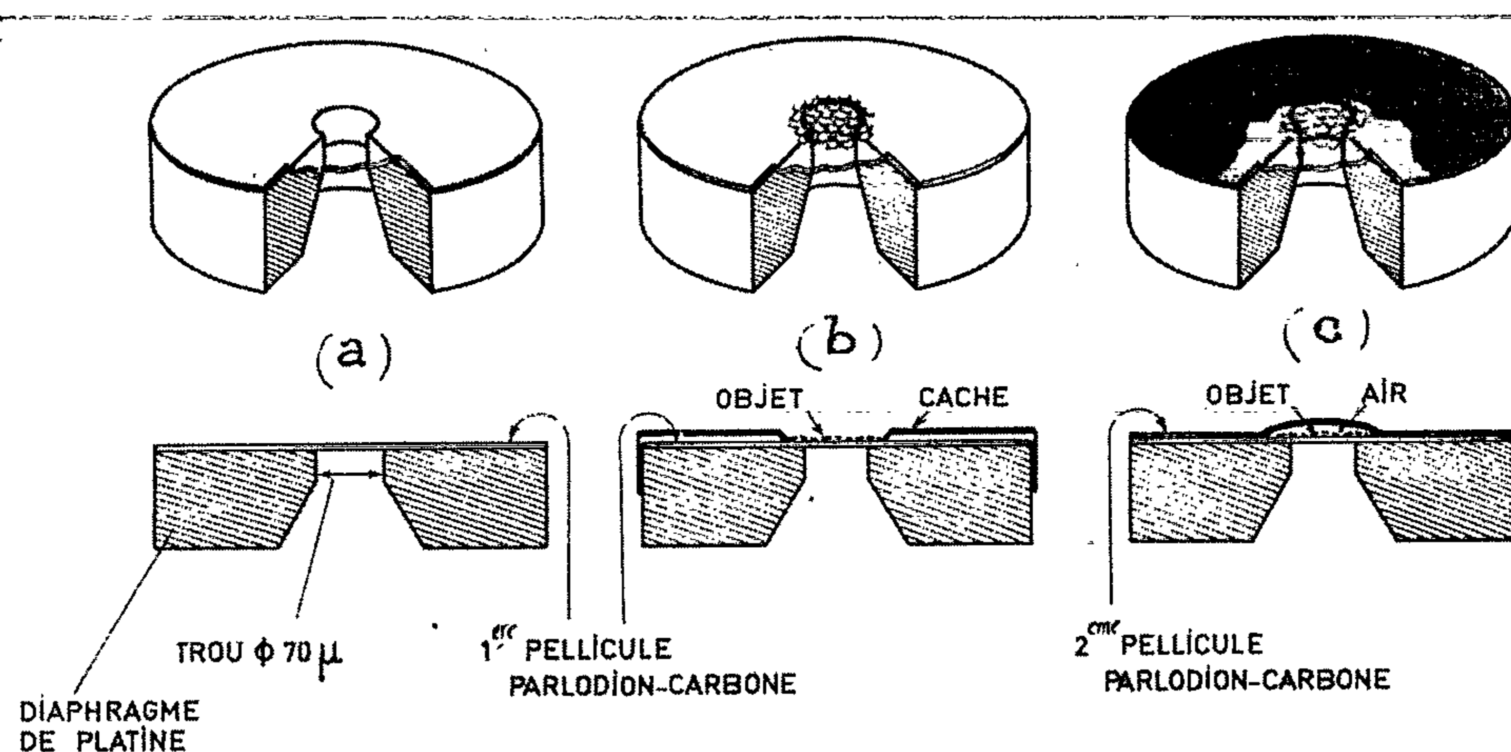


Fig. 1.

Un diaphragme de platine de 2,4 mm de diamètre (*a*), percé d'un trou central de 70 µ de diamètre, est recouvert d'une première pellicule de parlodion-carbone ([18]). Les fumées d'oxyde de magnésium sont déposées sur la partie centrale, limitée par un cache percé d'un trou de 20/100 de millimètre de diamètre (*b*). On enlève le cache (*c*) et l'on coiffe le diaphragme d'une deuxième pellicule de parlodion à l'aide d'une palette support à trous sur laquelle les films sont tendus et préparés à l'avance. Il est préférable ensuite d'évaporer une couche de carbone sur cette dernière pellicule. Dès lors, les cristaux d'oxyde de magnésium sont prisonniers dans de l'air. Les deux films composites de parlodion-carbone, d'une épaisseur de 400 Å environ, sont en contact sur une grande surface. Ils résistent à la force due à la pression atmosphérique (30 cg au maximum) et sont aisément traversés par le faisceau d'électrons.

Deuxième type de microchambre. — C'est une variante du premier type (*fig.* 2). Mais, au lieu d'utiliser un diaphragme de platine, nous avons réalisé la microchambre avec une grille-support ordinaire. Les cristaux d'oxyde de magnésium sont déposés, par l'intermédiaire du cache, sur un ou deux carrés de la partie centrale de cette grille.

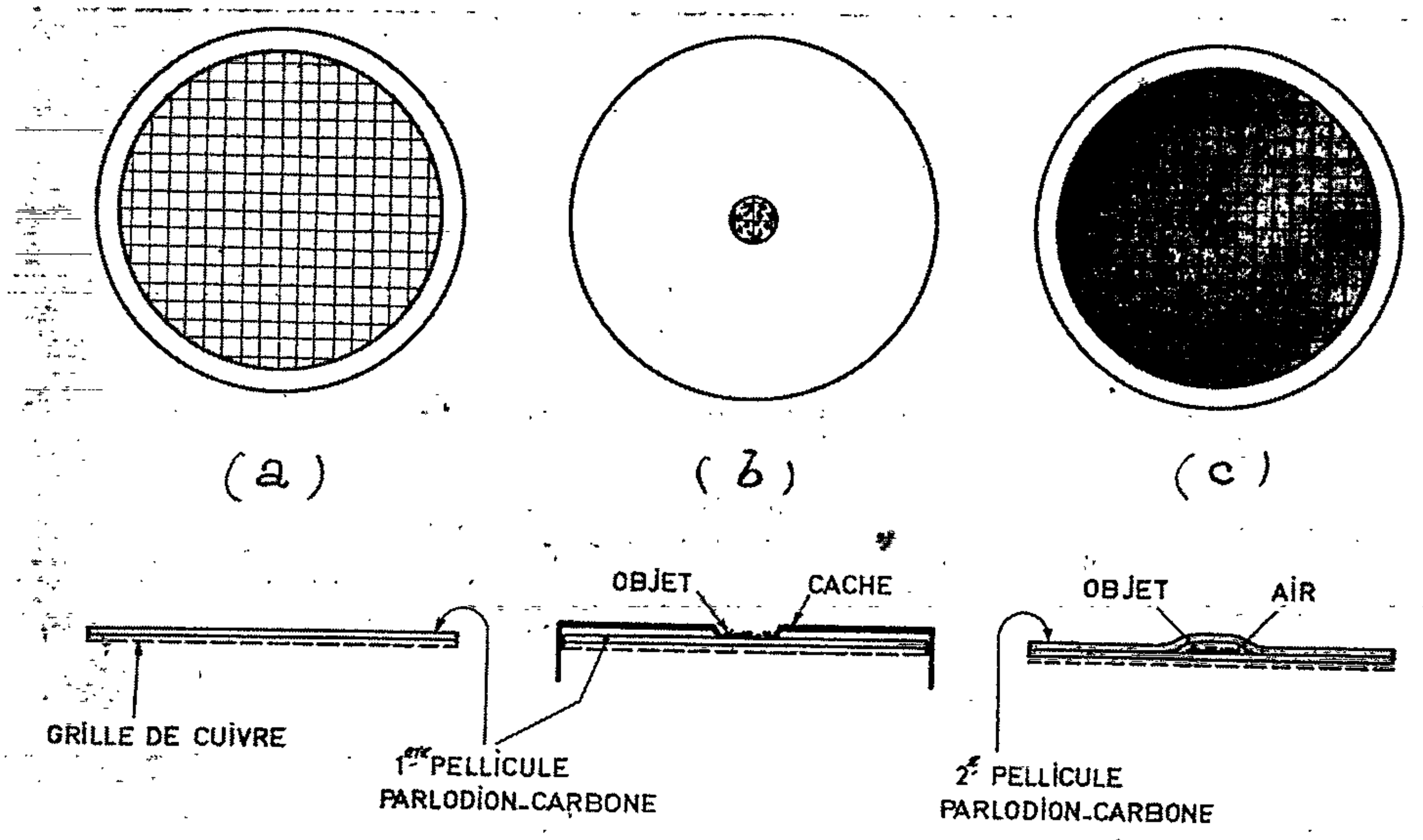


Fig. 2.

Nous désignerons ces microchambres sous le nom de *microchambres* « sandwich ». M. L. Watson ([19]) avait, de son côté, examiné des coupes histologiques minces placées également en sandwich entre deux films protecteurs, l'un de parlodion, l'autre de carbone.

Troisième type de microchambre. — Ce modèle plus perfectionné (*fig.* 3) exige un travail de mécanique particulièrement soigné. Il se présente sous la forme d'une microcellule, analogue à celle qui nous a servi pour l'étude de la matière vivante.

Ce petit appareil se compose de deux diaphragmes de platine (1) et (2) de 2,4 mm de diamètre, ayant un trou central de 70 μ de diamètre et recouverts d'un film composite de parlodion-carbone, comme pour les microchambres « sandwich » que nous venons de décrire. Les cristaux d'oxyde de magnésium sont fixés sur l'un ou l'autre diaphragme (ou sur les deux) dans la partie centrale, préalablement limitée par un cache.

A l'aide d'une petite presse et au moyen d'un capuchon F qui se visse progressivement sur le corps de la microchambre C, les deux diaphragmes sont appliqués contre un joint annulaire de plomb de 10 à 20 μ d'épaisseur, qui assure l'étanchéité de la cellule, en même temps qu'il détermine

l'épaisseur de la lame d'air. On peut se poser la question de savoir si la traversée de cette épaisseur d'air ne provoque pas une diffusion trop importante des électrons. En fait, pour des trajets de 10 à 20 μ dans de l'air sous la pression atmosphérique normale, on ne constate pratiquement pas de modification dans la qualité des images obtenues au microscope.

La figure 4 montre une vue détaillée de la partie centrale de la microchambre. Sur chaque diaphragme nous avons creusé un sillon. A droite et à gauche de ce sillon, la matrice a repoussé du métal et créé un relief qui, par un contact étroit entre le diaphragme et le joint de plomb, assure l'étanchéité. La manipulation est un peu plus longue que pour les deux types de « sandwich ». Mais cette microchambre présente les avantages suivants : les pellicules sont mieux protégées, la lame d'air mieux définie, l'étanchéité plus sûre.

Les objets ainsi préparés sont examinés au moyen de divers microscopes électroniques, sous des tensions d'accélération de 75 et 80 kV. Ces objets restent constamment exposés sous le faisceau pendant toute la durée de l'observation; ils sont photographiés à des intervalles de temps réguliers de 3 en 3 mn.

La surface de l'objet éclairé avec le double condenseur est de 30 μ^2 environ. La densité de courant de l'ordre de 200 à 400 mA/cm^2. Le grandissement direct de $\times$ 40 000.

Dans les mêmes conditions de travail deux séries de photographies ont été obtenues. Pour la première, les cristaux d'oxyde de magnésium se trouvent dans une microchambre contenant de l'air; pour la seconde, ils sont placés dans le vide, sur une grille-support avec membrane.

Chacune des trois planches comporte les deux séries de clichés; dans les deux cas, les photographies ont été prises aux temps : 0, 3, 6, 9 et 12 mn.

Dès les premiers instants (ce que nous appelons le temps 0), les images des cristaux d'oxyde de magnésium dans le vide sont altérées. La largeur du bourrelet de la couche de contamination croît régulièrement en fonction du temps.

La vitesse de contamination varie selon l'appareil utilisé et les conditions expérimentales. On mesure sur les clichés des planches I, II et III, des vitesses de contamination de l'ordre de : 15, 30 et 50 Å/mn.

Nous continuerons ces expériences sur d'autres objets. Mais déjà sur les cristaux d'oxyde de magnésium, elles montrent que, avec un petit matériel facile à construire et peu coûteux, surtout en ce qui concerne les microchambres « sandwich », la contamination est pratiquement nulle après une douzaine de minutes d'observation.

Il en résulte des conditions de travail bien plus confortables. On peut s'attarder sur le choix de l'objet, suivre son comportement sous le faisceau, effectuer la mise au point plus aisément et utiliser, au besoin, un surcroît de lumière (*fig.* 5).

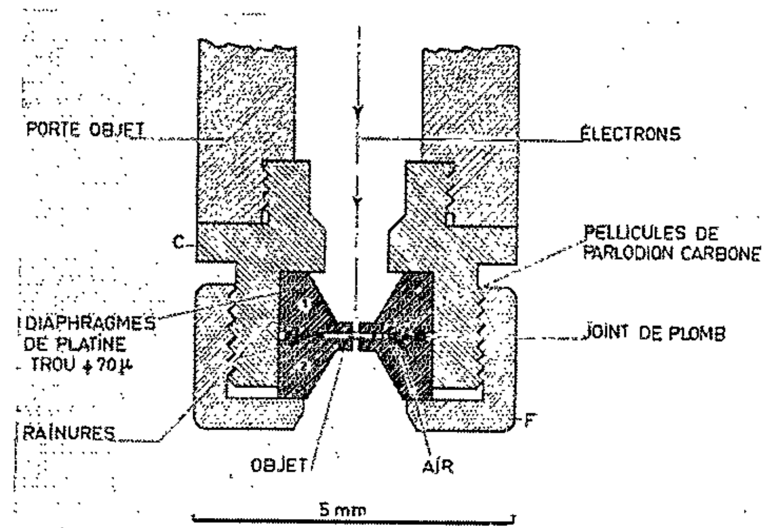


Fig. 3.

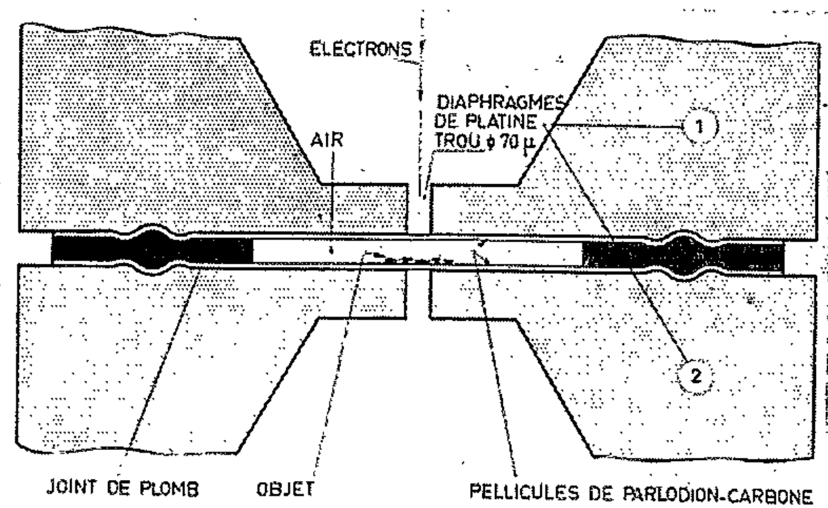


Fig. 4.

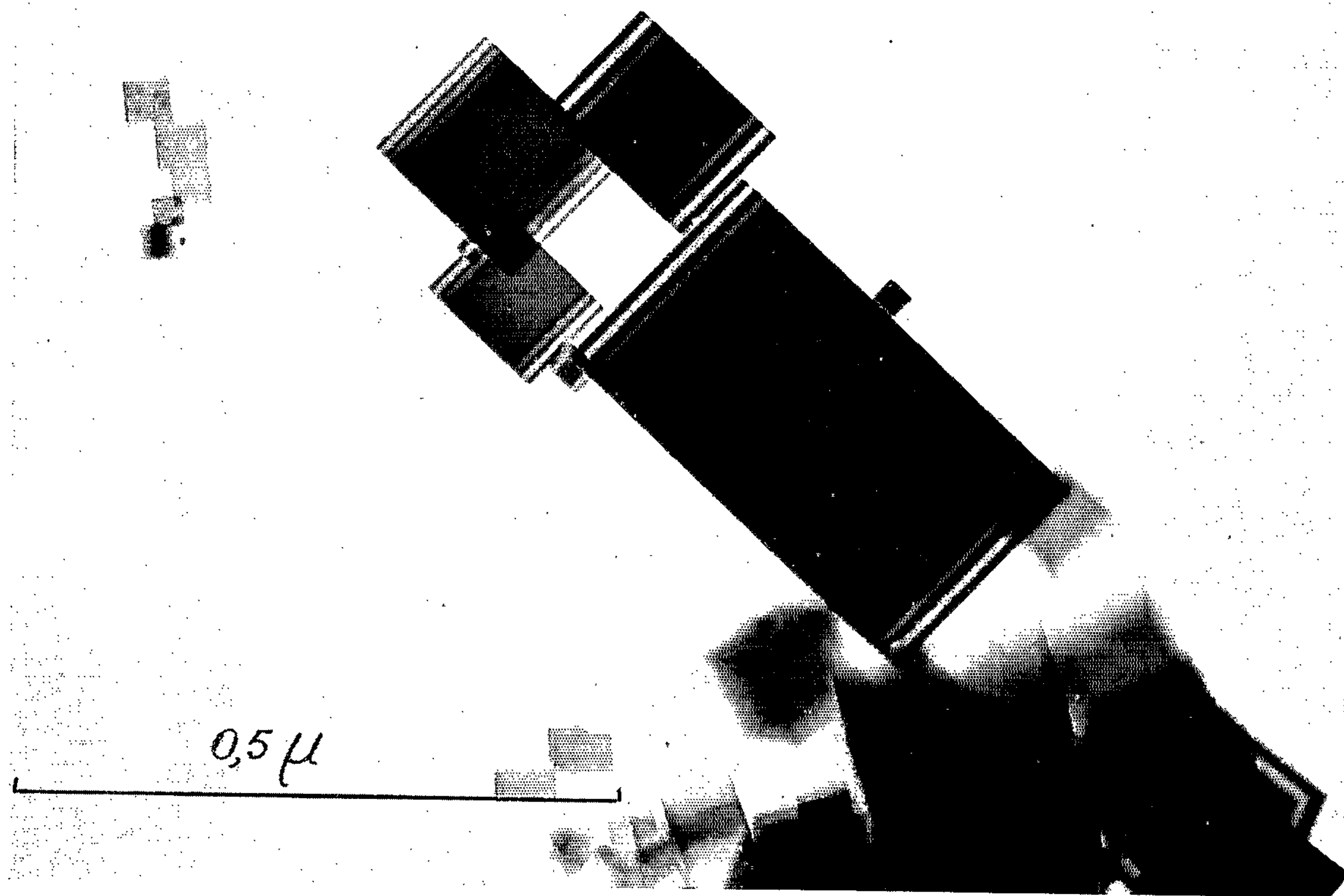
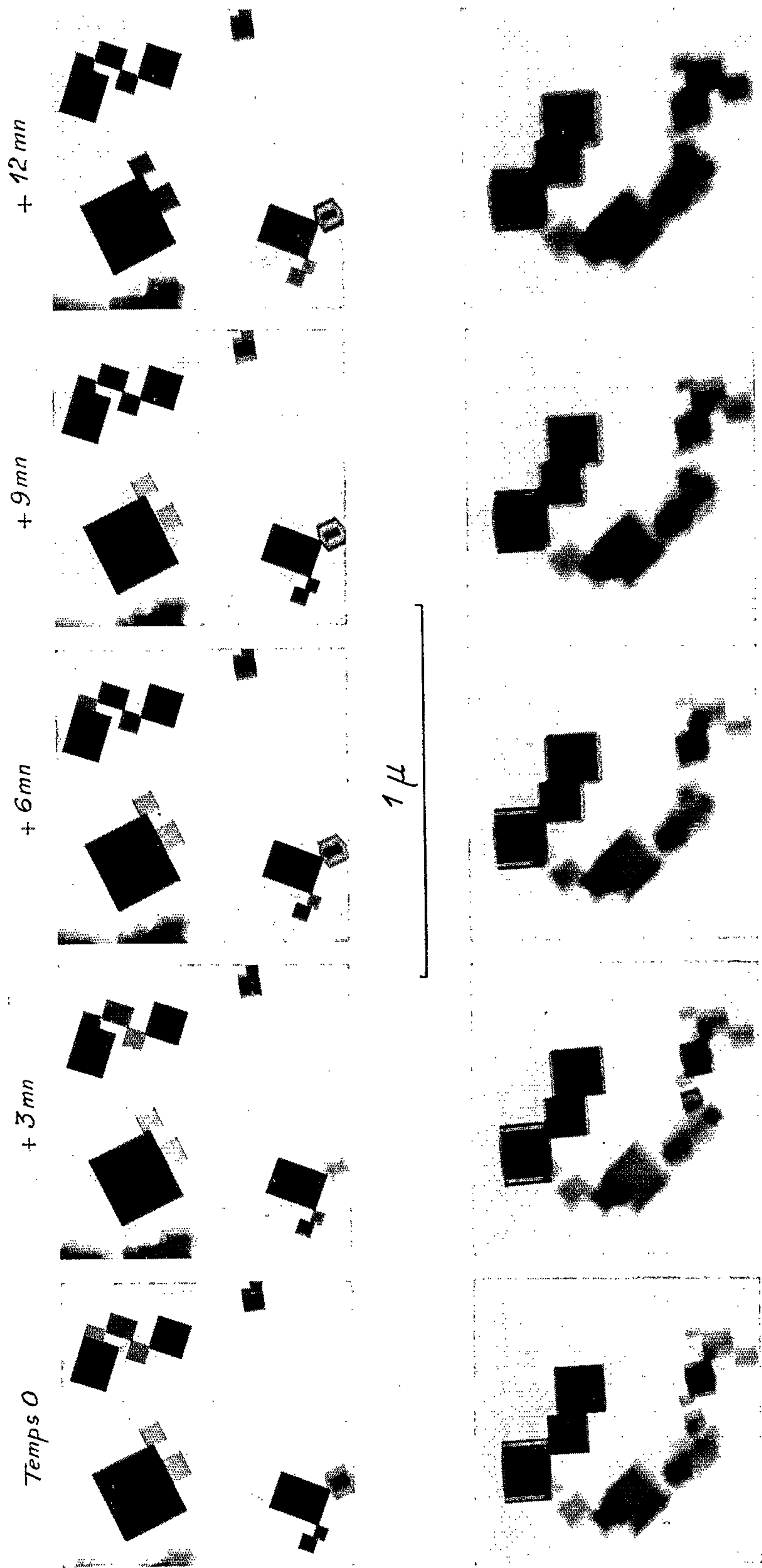


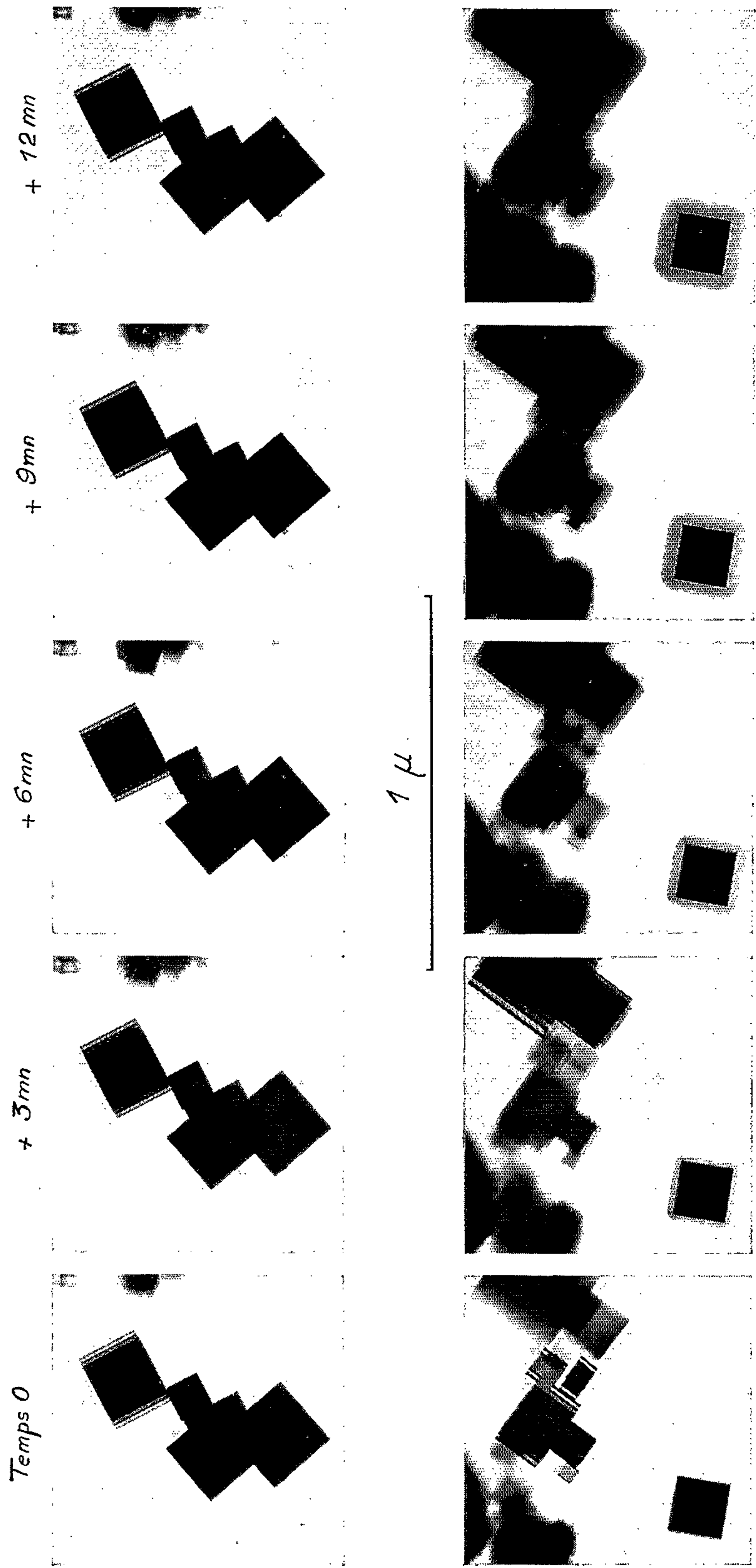
Fig. 5. — MgO dans une microchambre dans de l'air.
Cliché pris après 5 mn d'illumination.

PLANCHE I.



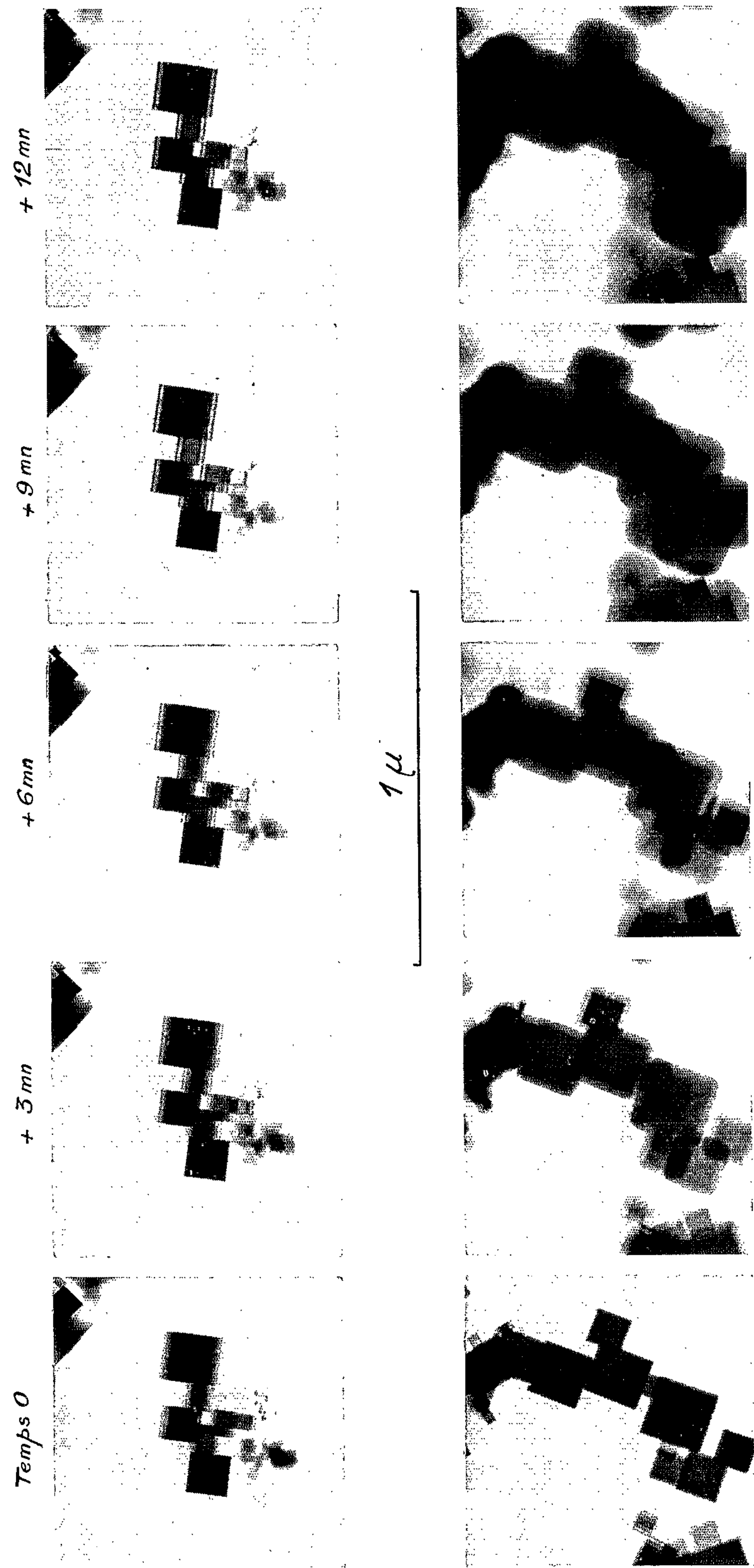
Bas : MgO sur une grille-support avec membrane dans le vide. V = 80 kV.
Haut : MgO dans une microchambre dans de l'air.

PLANCHE II.



Haut : MgO dans une microchambre dans de l'air.
Bas : MgO sur une grille-support avec membrane dans le vide. V = 75 kV.

PLANCHE III.



Haut : MgO dans une microchambre dans de l'air.
Bas : MgO sur une grille-support avec membrane dans le vide. V = 75 kV.

(*) Séance du 21 mai 1962.
(1) R. RUDENBERG, Brevet autrichien n° 137.611, p. 1934.
(2) F. KRAUSE, *Naturwiss.*, 25, 1937, p. 817.
(3) L. MARTON, *Bull. Classe Sc. Acad. Roy. Belg.*, 21, 1935, p. 553.
(4) E. RUSKA, Brevet suédois n° 101.576, p. 1938; *Kolloïd Zeit.*, 100, 1942, p. 212.
(5) M. VON ARDENNE et D. BEISCHER, *Z. Elektrochem.*, 46, 1940, p. 270; M. VON ARDENNE, *Z. Phys. Chem.*, B, 51, 1942, p. 61.
(6) I. M. ABRAMS et J. W. MC BAIN, *J. App. Phys.*, 15, 1944, p. 607.
(7) T. ITO et K. HIZIYA, *J. Electronmicroscopy*, Japan, 6, 1958, p. 4.
(8) I. G. STOJANOVA, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 23, n° 4, 1959, p. 490.
(9) H. G. HEIDE, 4e *Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, 1958, p. 87.
(10) I. G. STOJANOVA, T. A. NEKRASSOVA et A. L. ZAÏDES, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 130, n° 6, p. 1960; I. G. STOJANOVA et T. A. NEKRASSOVA, *Ibid.*, 134, n° 2, 1960, p. 467.
(11) H. G. HEIDE, *Naturwiss.*, 14, 1960, p. 313.
(12) G. DUPOUY, F. PERRIER et L. DURRIEU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2836.
(13) G. DUPOUY, F. PERRIER et R. FABRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 627.
(14) A. E. ENNOS, *J. App. Phys.*, 4, 1953, p. 101; 5, 1954, p. 27.
(15) S. LEISEGANG, *Proc. Int. Conf. on Electron Microscopy*, London, 1954, p. 184; J. HILLIER, *J. App. Phys.*, 19, 1948, p. 226.
(16) R. CASTAING et J. DESCAMPS, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1508.
(17) T. KOMODA et N. MORITO, *J. Electronmicroscopy*, Japan, 9, 1960, p. 77.
(18) R. DARGENT, L. DURRIEU et J. RZEPKA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1962.
(19) M. L. WATSON, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 1017.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

ÉCONOMIE RURALE. — *De la fièvre aphteuse. Son éradication au moyen de l'application généralisée du système de l'abattage.* Note (*) de M. **Gaston Ramon**.

Sans cesse préconisée et recommandée, depuis dix ans, notamment dans des Notes à l'Académie des Sciences, et progressivement généralisée en France, depuis le 1er septembre 1961, l'application, en matière de lutte contre la fièvre aphteuse, du système de l'abattage des animaux malades ou présumés contaminés, a abouti rapidement, en quelques mois, à l'éradication pratiquement complète du fléau aphteux. Ainsi, si dans la deuxième quinzaine du mois d'août 1961, il avait été enregistré, dans 28 départements, 300 foyers nouveaux de fièvre aphteuse et 6 780 animaux atteints ou contaminés, il n'y avait plus dans la deuxième quinzaine du mois d'avril 1962 que trois foyers nouveaux, dans deux départements, et 227 animaux malades ou contaminés, qui tous ont été abattus. Si l'application du système de l'abattage est poursuivie régulièrement et correctement, en se souvenant que l'intérêt général de la Nation doit primer les intérêts particuliers si légitimes qu'ils soient, l'éradication de la fièvre aphteuse se maintiendra totale. On conçoit l'importance économique de cette éradication du fléau aphteux pour la France et ses exportations de bétail dans le monde qui depuis plusieurs années étaient interrompues, ainsi que pour sa position au sein du Marché commun.

A partir de l'année 1951, l'Europe s'est trouvée aux prises avec une grave épizootie de fièvre aphteuse qui avait son origine en Allemagne.

Nous en avons suivi pour ainsi dire jour après jour, la marche, les mouvements de flux et de reflux. Dans de nombreuses publications et en particulier dans des Notes répétées présentées devant l'Académie des Sciences ([1]), nous avons relaté cette évolution; nous avons étudié les méthodes utilisées pour combattre le fléau aphteux et nous avons fait connaître périodiquement les résultats obtenus en France et dans divers pays.

En tant qu'immunologiste, nous étions enclin à donner notre préférence, dans la lutte contre l'épizootie aphteuse, à la méthode de vaccination spécifique, d'autant plus que cette méthode repose sur les principes que nos travaux ont mis en évidence, celui des anatoxines et celui des substances adjuvantes et stimulantes de l'immunité.

Dès le 4 août 1952 ([2]), au moment où commençait à sévir durement en France l'épizootie aphteuse venant d'Allemagne, nous exposions dans une Note à l'Académie des Sciences les grandes lignes du système de lutte contre la fièvre aphteuse reposant sur l'abattage des animaux atteints de la maladie ou présumés contaminés par le virus et sur la mise en œuvre rigoureuse des Règlements sanitaires, nous ajoutions : « la vaccination anti-aphteuse ne peut servir que d'appoint au système de l'abattage. Telle qu'elle est effectuée et en mettant les choses au mieux, elle ne procure qu'une immunité relativement faible, peu durable, qui peut être mise en défaut à chaque instant par l'apparition d'une variété nouvelle de virus. On doit l'avouer, depuis 1945 et pendant plusieurs années, la vaccination aphteuse pratiquée, soit avec du vaccin de provenance étrangère, soit avec du vaccin d'origine française n'a pu mettre un terme à l'enzootie aphteuse

pourtant bénigne qui jusqu'à l'automne 1951 existait en France, *a fortiori* elle n'a pu s'opposer à la forte vague épizootique qui, à dater du printemps 1952, a envahi la totalité du territoire français ».

L'examen des faits observés, en matière de fièvre aphteuse, dans certains pays, à partir de 1951, nous a rapidement convaincu que seul le système de l'abattage appliqué au début ou au déclin d'une épizootie peut permettre d'arrêter la progression de cette épizootie et de l'éteindre. En effet, grâce au système de l'abattage des animaux malades ou présumés contaminés, on supprime le virus, on empêche sa multiplication, on évite la constitution de porteurs et vecteurs de virus et la propagation de l'épizootie, on s'oppose à sa réapparition.

Rappellerons-nous, une fois de plus, que c'est grâce à un système identique que l'Europe a su se défendre victorieusement depuis plus de quarante ans contre la *peste bovine*, que différentes nations parmi lesquelles le Danemark, les États-Unis, etc. ont éliminé totalement la *tuberculose bovine*, que divers pays dont la France ont fait disparaître de leur territoire, la *morve*, la *rage*, que l'Irlande, l'Australie, la Nouvelle-Zélande, le Japon, les États-Unis ont pu se préserver depuis plus ou moins longtemps de la *fièvre aphteuse*, de la *peste bovine* et autres épizooties.

Le système de l'abattage, utilisé à l'exclusion de la vaccination, devait donner au cours de l'épizootie aphteuse qui a pris naissance en Allemagne en 1951, toutes les preuves de son efficacité, notamment en Grande-Bretagne, au Canada, etc.

Ainsi, par exemple, en Grande-Bretagne, il y a eu depuis 1951 jusqu'au début de 1959, au total à peine 1000 foyers aphteux rapidement éteints grâce au système de l'abattage appliqué intégralement (sans vaccination); les frais occasionnés y compris les indemnités versées aux propriétaires des animaux abattus n'ont pas dépassé 10 millions de livres sterling, soit environ 15 milliards de francs (anciens).

Par contre, en France, où seule la vaccination anti-aphteuse était mise en œuvre, plus ou moins régulièrement, on a enregistré pendant la même période (1951-1959) plus de 450 000 foyers aphteux renfermant des millions d'animaux malades ou contaminés. Les pertes se sont élevées à plus de 300 milliards de francs (mortalité, avortements, amaigrissement des animaux, diminution de la production du lait, etc.). A ces pertes, il faut ajouter celles dues aux entraves mises aux exportations de notre bétail et aussi le coût des vaccins et des vaccinations.

Persuadé de la grande efficacité du système de l'abattage, n'ayant en vue que l'intérêt général de notre pays et par probité scientifique, nous n'avons cessé de préconiser, de recommander l'application, en France, de ce système, et cela dans plus de trente publications (Communications à l'Académie des Sciences, à l'Académie de Médecine, articles dans diverses Revues médicales ou vétérinaires) [3].

Cependant, c'est seulement au cours de ces derniers temps que le système de l'abattage a été mis en usage progressivement, en France.

En effet, à la suite des essais pratiqués et des résultats acquis dans le département du Finistère où le système de l'abattage a été employé (la vaccination étant exclue) à partir du début de l'année 1957, sur la très heureuse et très courageuse initiative du Docteur Pérus (Directeur des Services vétérinaires du Département), l'application de ce système a été rendue obligatoire par l'Arrêté du Ministère de l'Agriculture du 27 août 1960, dans 18 départements de l'Est de la France ([4]).

En conséquence des résultats obtenus dans cette application, la frontière allemande a été ouverte à dater du 1er juillet 1961, à l'importation en Allemagne, du bétail vivant en provenance du Finistère ainsi que de 15 départements de l'Est (Ardennes, Aube, Territoire de Belfort, Côte-d'Or, Doubs, Jura, Marne, Haute-Marne, Meuse, Meurthe-et-Moselle, Moselle, Haute-Saône, Bas-Rhin, Haut-Rhin, Vosges) dans lesquels est pratiqué, à partir de septembre 1960, l'abattage obligatoire et qui ont été exempts de fièvre aphteuse pendant une période de six semaines au minimum.

Étant donné cette première application du système de l'abattage et ses résultats, dans un certain nombre de départements, la France retrouvait donc un débouché (tout au moins partiel) à l'exportation de son bétail, débouché qu'elle avait perdu depuis longtemps, du fait de l'épizootie prolongée de fièvre aphteuse.

Un autre Arrêté du Ministère de l'Agriculture, du 23 août 1961, a ordonné l'abattage, à dater du 15 septembre 1961, des animaux atteints ou contaminés, dans tous les départements comptant moins de dix exploitations atteintes de fièvre aphteuse et où ces mesures n'ont pas été déjà prescrites.

Enfin, l'Arrêté du 12 octobre 1961 a étendu, à compter du 1er mars 1962, la pratique obligatoire de l'abattage, aux départements ayant plus de dix foyers aphteux, c'est-à-dire en somme à tous les départements.

Nous avons reproduit, en un tableau, certaines statistiques émanant des Services Vétérinaires du Ministère de l'Agriculture et concernant l'évolution de la fièvre aphteuse, à partir du 15 août 1961.

			Nombre d'animaux atteints ou contaminés	
Périodes.	Départements infectés.	Foyers nouveaux.	dans les foyers nouveaux.	à la fin de la quinzaine.
16 au 31 août 1961	28	300	6 780	12 110
1er au 15 septembre	25	288	5 732	13 416
16 au 30 » (abattage)...	25	172	4 110	9 860
1er au 15 octobre	11	84	2 232	4 720
16 au 31 »	10	66	1 560	3 507
...	...	...	...	...
16 au 31 mars 1962	8	11	697	-
1er au 15 avril	9	11	176	
16 au 30 »	2	3	227	-

Ainsi, d'après les statistiques figurant sur ce tableau, on constate que si, du 16 au 31 août 1961, il a été encore signalé 28 départements infectés, 300 foyers nouveaux et, dans ces foyers, 6 780 animaux malades ou contaminés, par contre le système de l'abattage ayant été appliqué à partir du 16 septembre dans un certain nombre de départements, puis généralisé dans tous, en application des Arrêtés ministériels du 23 août et du 12 octobre 1961, la fièvre aphteuse n'a été enregistrée dans la quinzaine du 16 au 31 mars 1962, que dans 8 départements, 11 foyers nouveaux, avec 697 animaux malades ou contaminés; dans la première quinzaine d'avril, il a été constaté 11 foyers nouveaux dans 9 départements avec 176 animaux atteints ou contaminés et, dans la seconde quinzaine d'avril, seulement 3 foyers nouveaux dans 2 départements et 227 animaux malades ou présumés contaminés, ce qui ne s'était pas vu depuis de très longues années.

Si l'on veut bien poursuivre régulièrement, correctement, l'application du système de l'abattage en se souvenant toujours que l'intérêt général de la Nation doit primer les intérêts particuliers aussi légitimes qu'ils soient, l'éradication complète de la fièvre aphteuse sera un fait accompli en France, comme l'est depuis longtemps et grâce à l'usage d'un système analogue, l'élimination de la peste bovine, de la morve, de la rage.

On conçoit l'importance économique de cette éradication de la fièvre aphteuse pour notre pays et pour ses exportations de bétail dans le monde qui depuis plusieurs années étaient entièrement interrompues, ainsi que pour sa position au sein du Marché commun.

Nous avons ainsi la satisfaction de penser que nos efforts entrepris dès le mois d'août 1952 (avec l'appui de l'Académie des Sciences) et inlassablement poursuivis depuis, n'ont pas été vains, puisque notre pays tire grand profit aujourd'hui, pour l'amélioration de son Économie rurale et générale, de l'application des mesures que nous avons opiniâtrement recommandées pendant dix ans.

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) G. RAMON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 777, 1010 et 1100; 235, 1952, p. 333; 238, 1954, p. 975; 239, 1954, p. 629; 240, 1955, p. 1173; 241, 1955, p. 839; 242, 1956, p. 1937; 244, 1957, p. 275; 245, 1957, p. 913; 251, 1960, p. 1108; 252, 1961, p. 3525; 253, 1961, p. 762.

([2]) G. RAMON, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 333.

([3]) *Voir* la liste complète de nos publications se rapportant à la lutte contre la fièvre aphteuse jusqu'au début de l'année 1957, in *Bull. Off. internat. des Épizooties*, 47, 1957, p. 156.

([4]) G. RAMON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 762.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les classes arithmétiques constructibles.* Note (*) de M. **André Chauvin**, présentée par M. René Garnier.

On définit les « classes arithmétiques constructibles » d'une façon analogue à celle qui nous a servi à définir les « ensembles arithmétiques constructibles » dans une précédente Note [1]. Deux problèmes sont posés, en particulier celui qui consiste à chercher dans quelle mesure les numéros d'ensembles arithmétiques constructibles et de classes arithmétiques constructibles peuvent remplacer les ensembles et classes constructibles de Gödel pour obtenir un modèle de la théorie des ensembles.

D'une façon analogue à celle qui nous a servi dans une précédente Note pour définir les e. a. c. [1] nous allons définir les « classes arithmétiques constructibles » (en abrégé c. a. c.) ainsi qu'un numérotage de ces classes et la relation $X \in Y$ entre numéros X et Y de ces classes.

L'ensemble K, en tant que partie de l'ensemble O, ne contient comme éléments que des entiers naturels de la forme 2^x, ou de la forme 3.5^y, x et y étant des entiers naturels. Les entiers naturels qui sont des puissances des nombres premiers autres que 2, 3, 5 forment un ensemble récursif H. Nous prendrons dans K et H les numéros des c. a. c. que nous allons définir, mais les éléments de ces classes seront encore des ordinaux de K.

1° Tout e. a. c. est, par définition, une c. a. c.

2° Donnons-nous un isomorphisme qui transforme l'ensemble bien ordonné K d'ordinaux de K en une partie bien ordonnée, k'_p, de l'ensemble récursif des puissances du nombre premier p, différent de 2, 3, 5. La réunion de tous les k'_p est un ensemble K', qui est bien ordonné, si l'on convient que le premier élément de k'_p est le premier élément de K' qui vient après tous les éléments de k'_q, où q est le nombre premier différent de 2, 3, 5 qui précède immédiatement p dans la suite naturelle des entiers. L'ensemble $K \cup K'$ — que nous appellerons L — sera bien ordonné en convenant que le premier élément de K' — que nous désignerons par ω_1 — est le premier de tous les éléments de L qui vient après tous les éléments de K ; en prenant pour *noter* les éléments de L — comme on s'est autorisé à le faire déjà pour les éléments de K — la notation ordinale usuelle (qui désigne donc ici des entiers d'un ensemble bien ordonné, en montrant leur rang d'ordination), on voit que L est formé de tous les « ordinaux » qui précèdent $\omega . \omega_1$. Nous appellerons les entiers, que sont les éléments de L, « ordinaux de L ». Les ordinaux de K sont des ordinaux de L. Les ordinaux de L nous serviront à numéroter les c. a. c.

Les c. a. c. gardent pour numéros ceux que le procédé prédédemment défini leur a attribué, mais ils peuvent en recevoir d'autres, lorsqu'ils apparaissent comme c. a. c., dans le procédé de génération que nous allons décrire maintenant.

Les c. a. c. qui viennent après les e. a. c. sont obtenues et numérotées par un procédé dont les étapes successives sont numérotées $\omega_1 + n$, où n est un entier naturel. A chaque étape, on fait successivement les opérations suivantes :

1° on forme les e. a. c. correspondant à cette étape;

2° on les numérote, dans leur ordre d'obtention, par les ordinaux de L successifs qui n'ont pas encore été utilisés comme numéros de c. a. c. aux étapes précédentes;

3° on numérote les couples non ordonnés de numéros de c. a. c. (et les couples correspondants de c. a. c.) de la même façon que pour le procédé qui nous a fourni les e. a. c. (on désignera par L_α, L'_α, l_α, l'_α les généralisations évidentes de K_α, K'_α, k_α, k'_α).

Par définition, la relation $X \in Y$, entre ordinaux X et Y de L, signifie que X est un ordinal de K, élément de la c. a. c. de numéro Y.

Le numéro α de l'étape considérée peut être mis sous la forme $\alpha = \omega_1 + 7k + i$, où k et i sont des entiers naturels, avec $0 \leq i \leq 6$.

Pour $i = k = 0$, on a l'étape E_{ω_1}; par définition, la c. a. c. obtenue à cette étape est l'ensemble K et son numéro est ω_1.

Dans les autres cas, on applique successivement l'opération F'_i (si $i \neq 0$) ou l'opération F'_7 (si $i = 0$) à tous les couples non ordonnés de c. a. c. (pour $i = 1$), à toutes les c. a. c. (pour $i \neq 1$) obtenus et numérotés aux étapes antérieures à l'étape E_α, dans l'ordre de leurs numéros, qui est, par définition, l'ordre d'obtention des ensembles obtenus à l'étape E_α.

Les opérations F'_i sont les suivantes (les minuscules représentent des ordinaux de K, les majuscules des ordinaux de L; observons que les $\langle uv \rangle$, $\langle vu \rangle$, $\langle uvw \rangle$, $\langle vwu \rangle$, $\langle uwv \rangle$ sont, par leur définition même, des ordinaux de K) :

F'_1 : F'_1 (XY) est l'ensemble des ordinaux de K qui sont éléments des c. a. c. de numéros X et Y.

F'_2 : F'_2 (X) est l'ensemble des $\langle uv \rangle$ tels que $\langle uv \rangle \in X$ et $u \in v$.

F'_3 : F'_3 (X) est l'ensemble des ordinaux de K qui ne sont pas éléments de la c. a. c. de numéro X.

F'_4 : F'_4 (X) est l'ensemble des $\langle uv \rangle$ avec $v \in X$.

F'_5 : F'_5 (X) est l'ensemble des u tels qu'il existe un v tel que $\langle vu \rangle \in X$.

F'_6 : F'_6 (X) est l'ensemble des $\langle uvw \rangle$ tels que $\langle vwu \rangle \in X$.

F'_7 : F'_7 (X) est l'ensemble des $\langle uvw \rangle$ tels que $\langle uwv \rangle \in X$.

On désignera par f'_1 (XY) ou f'_i (X) un numéro de c. a. c. obtenue par les opérations F'_1 ou F'_i ($i \neq 1$) [si le numéro de l'étape est considéré comme donné : sinon, on peut employer les notations plus précises f'_α(XY), f'_α(X), F'_α respectivement]. On pourra remplacer f'_1(XY), f'_2(X), ..., f'_7(X)

par X.Y, E.X, $-$X, $pr_2^{-1}(X)$, $pr_2(X)$, $Cnv_1(X)$, $Cnv_2(X)$, respectivement. On désignera par E le numéro E.K. On définira de la même façon que pour les numéros d'e. a. c. les relations $X \varepsilon Y$ et $X \varepsilon' Y$ entre numéros de c. a. c.

Deux problèmes se posent sur les notions que nous avons définies :

1° On sait que K est récursif en O qui est analytique (et non hyperarithmétique). K est donc au plus du degré de O. On démontre que les c. a. c. forment une hiérarchie analytique : il importe de savoir quelle partie de la hiérarchie analytique de Kleene forment les c. a. c.

2° On peut ensuite chercher dans quelle mesure la notion générale d'ensemble — qui est une notion vague — peut être assimilée à une sorte de notion de « numéro » d'une collectivité ou, de façon plus précise, dans quelle mesure on peut trouver un modèle pour la théorie des ensembles de Gödel, en prenant pour ensembles les numéros d'e. a. c., pour classes les numéros de c. a. c. et pour la relation « élément de » la relation $X \in Y$, définie plus haut (respectivement, les relations $X \varepsilon Y$ et $X \varepsilon' Y$).

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3615.

ANALYSE COMBINATOIRE. — *Nombre des séries à k places occupées par des objets appartenant à m classes quelconques prises parmi n classes fixées. Développement : 1° d'une puissance en factorielles incomplètes et 2° de la factorielle en puissances.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Henri Villat.

1. Imaginons : 1° une série ayant k places, et 2° n classes d'objets quelconques a, b, c, (a, a, a, ... objets de la première classe; b, b, b, ... de la deuxième, etc.) occupant éventuellement ces places. On suppose que tous les objets d'une classe sont identiques, et que leur stock est inépuisable. Le calcul du nombre de telles séries pour k et n fixés est ancien et élémentaire. Évidemment, chaque place pouvant être occupée par un des n objets différents (n possibilités), on aura n^k possibilités pour k places. Ainsi ce nombre — on le désignera par $S_{n,k,0}$ — est n^k.

Un problème un peu plus compliqué — quand on exclura les cas où les objets de μ certaines classes fixées ($\mu < n$) forment à eux seuls la série — trouve aussi une solution élémentaire : le nombre $R_{n,k,\mu}$ de telles séries sera égal à $n^k - \mu^k$. Il est évident que $R_{n,k,0} = S_{n,k,0} = n^k$.

Cependant il faut remarquer que ce deuxième problème n'est point le problème général du nombre $S_{n,k,\mu}$ de séries de k places occupées par k objets choisis parmi d'au moins ($\mu + 1$) classes non fixées appartenant à l'ensemble de n classes données. En effet, pour $R_{n,k,\mu}$ on suppose seulement que les séries contenant des objets d'au plus μ classes données d'avance (« fixées ») sont exclues. Pour $S_{n,k,\mu}$ on entend cette supposition dans le sens plus large : toute série ne contenant pas des objets de ($\mu + 1$) (ou plus) classes quelconques sera exclue quelles que soient le μ (ou moins) classes la composant. Ainsi $S_{n,k,\mu} < n^k - \mu^k$, sauf $S_{n,k,0} = n^k$. Malheureusement les expressions explicites pour $S_{n,k,\mu}$ ne sont pas aussi simples qu'on le désirerait; les obtenir est une des tâches de cette Note.

2. Les nombres $S_{n,k,\mu}$ — nombres de séries à k places occupées par des objets de m classes non fixées (où m peut varier dans les limites $\mu < m \leqq k$), appartenant à l'ensemble de n fixées — peuvent être considérés en tant que les sommes

$$(1)\qquad S_{n,k,\mu} = \sum_{m=\mu+1}^{m=k} \sigma_{n,k,m}, \quad \text{et, le cas } \mu = 0, \quad S_{n,k,0} = n^k = \sum_{m=1}^{m=k} \sigma_{n,k,m}.$$

où $\sigma_{n,k,m}$ sont les nombres de séries ayant leurs k places occupées par les objets d'exactement m classes non fixées, choisies parmi n fixées. Ainsi pour première étape de la détermination de S, on s'occupera de la détermination de ces $\sigma_{n,k,m}$.

Chaque nombre $\sigma_{n,k,m}$ est un produit du nombre de manières selon lesquelles on peut choisir m classes parmi n (C_n^m) et du nombre de manières

selon lesquelles on peut disposer ces objets choisis dans m classes sur k places de la série. Ce dernier nombre ne dépend évidemment pas de n. Ainsi on a $\sigma_{n,k,m} = a_{k,m}.(n-m+1)(n-m+2)\dots(n-1)n$, (où $a_{k,m}$ sont les coefficients ne dépendant pas de n), et (1) pour $\mu = 0$ se transforme en

$$(2) \quad n^k = a_{k,1}.n + a_{k,2}.(n-1)n + a_{k,3}.(n-2)(n-1)n + \dots + a_{k,k-1}.(n-k+2)(n-k+3)\dots(n-1)n + a_{k,k}.(n-k+1)(n-k+2)\dots(n-1)n;$$

c'est-à-dire qu'en oubliant pour instant l'origine combinatoire de la formule (2), on peut aussi la considérer comme un développement de la $k^{\text{ième}}$ puissance de n en factorielles incomplètes : $n_i = (n-i)(n-i+1)\dots(n-2)(n-1)n$. Passons au calcul des $a_{k,n}$.

3. Pour les petites valeurs de k les résultats sont évidents : $n^1 = n$, $n^2 = n + (n-1)n$, $n^3 = n + 3(n-1)n + (n-2)(n-1)n$, etc. De plus, il est très facile d'obtenir les expressions générales de $\sigma_{n,k,1}$ et $\sigma_{n,k,k}$. En effet — en ce qui concerne $\sigma_{n,k,1}$ — il n'y a qu'une seule manière de remplir les places de la série par un seul objet, à savoir $aaa\dots a$; étant donné qu'il y a n objets, on a $\sigma_{n,k,1} = 1.n = n$, d'où $a_{k,1} = 1$. Analogiquement, un $\sigma_{n,k,k}$ se compose de C_n^k (*voir* plus haut) multiplié par le nombre de permutations de k éléments. Ainsi : $\sigma_{n,k,k} = k!\ C_n^k = (n-k+1)(n-k+2)\dots(n-1)n$, et $a_{k,k} = 1$.

Pour obtenir les expressions générales de $\sigma_{n,k,m}$ pour m quelconque $(1 \leq m \leq k)$, il y a plusieurs méthodes, dont on ne mentionnera ici que trois. On peut d'*une part* calculer $a_{k,m}$ d'une manière purement algébrique : 1° en comptant dans (2) les coefficients affectant les puissances de n (première méthode), ou 2° en posant n égal consécutivement à 1, 2, 3, ... jusqu'à $(n-m+2)$ (deuxième méthode). On peut, d'*autre part*, revenir à des considérations « combinatoires » (troisième méthode). On se borne ici à ces trois méthodes, en dépit du fait que plusieurs autres existent. Cependant on n'aura que deux groupes de résultats, parce que ceux qui correspondent à la première et à la troisième méthode coïncident.

4. Commençons par la deuxième méthode. En posant dans (2) $n = 1$, on aura $a_{k,1} = 1$, résultat déjà obtenu dans 3°. Introduisant cette valeur dans (2) et posant $n = 2$, on obtient $2^k = 2 + 2a_{k,2}$, d'où $a_{k,2} = 2^{k-1} - 1$. En procédant ainsi de suite, on obtient consécutivement $a_{k,3} = (1/2)3^{k-1} - 2^{k-1} + (1/2)$, $a_{k,4} = (1/6)4^{k-1} - (1/2)3^{k-1} + (1/2)2^{k-1} - (1/6)$, ... D'après ces résultats, pour l'expression générale on prend

$$(3) \quad a_{k,m} = \frac{m^{k-1}}{(m-1)!} - \frac{(m-1)^{k-1}}{(m-2)!} + \frac{(m-2)^{k-1}}{2(m-3)!} - \frac{(m-3)^{k-1}}{2.3(m-4)!} + \dots \pm \frac{4^{k-1}}{(m-4)!\,2.3} \mp \frac{3^{k-1}}{(m-3)!\,2} \pm \frac{2^{k-1}}{(m-2)!} \mp \frac{1}{(m-1)!}.$$

On prouve l'exactitude de (3) en la substituant dans (2) selon la méthode bien connue de l'induction mathématique. Voici quelques résultats numériques : $n^2 = n_0 + n_1$; $n^3 = n_0 + 3n_1 + n_2$; $n^4 = n_0 + 7n_1 + 6n_2 + n_3$; $n^5 = n_0 + 15n_1 + 25n_2 + 10n_3 + n_4$; $n^6 = n_0 + 31n_1 + 90n_2 + 65n_3$

$+ 15\, n_4 + n_5$; $n^7 = n_0 + 63\, n_1 + 301\, n_2 + 350\, n_3 + 140\, n_4 + 21\, n_5 + n_6$; $n^8 = n_0 + 127\, n_1 + 967\, n_2 + 1701\, n_3 + 1050\, n_4 + 266\, n_5 + 28\, n_6 + n_7$.

Cependant certaines conséquences générales de (3) sont de loin plus intéressantes. Citons-en deux. Étant donné que, d'une part, la formule (3) est valable pour toute valeur de m, jusqu'à $m = k$ incluse, et, d'autre part, qu'on peut indépendamment calculer les valeurs de $a_{k,k}$ (*voir* 3°) et de $a_{k,k-1}$ (*voir* 5°), on égale expression (3) à 1, pour $m = k$, et à $k(k-1)/2$ pour $m = k - 1$. On trouve deux développements différents de la factorielle en puissances;

$$k! = \sum_{0}^{k-1} (-1)^i . C_k^i . (k-i)^k, \qquad k! = 2 . \sum_{0}^{k-2} (-1)^i . C_{k-2}^i . (k-i-1)^{k-1},$$

$2! = 2^2 - 2,$	$2! = 2.(1),$
$3! = 3^3 - 3.2^3 + 3,$	$3! = 2.(2^2 - 1),$
$4! = 4^4 - 4.3^4 + 6.2^4 - 4,$	$4! = 2.(3^3 - 2.2^3 + 1),$
$5! = 5^5 - 5.4^5 + 10.3^5 - 10.2^5 + 5,$	$5! = 2.(4^4 - 3.3^4 + 3.2^4 - 1),$
$6! = 6^6 - 6.5^6 + 15.4^6 - 20.3^6 + 15.2^6 - 6,$	$6! = 2.(5^5 - 4.4^5 + 6.3^5 - 4.2^5 + 1).$

5. D'après la première méthode (*voir* 3°) on compare les coefficients des puissances égales de n. La comparaison de n^k donne : $a_{k,k} = 1$, résultat déjà acquis dans 3°. De la comparaison de n^{k-1} il découle : $a_{k,k-1} = C_k^2$, résultat utilisé déjà dans 4°. En procédant ainsi de suite, on trouve

$$a_{k,k-2} = \frac{(3k-5)(k-2)(k-1)k}{24}, \qquad a_{k,k-3} = \frac{(k-3)^2(k-2)^2(k-1)k}{48},$$

$$a_{k,k-4} = C_k^5 . \frac{15k^3 - 150k^2 + 485k - 502}{48}, \qquad \text{etc.},$$

d'où on peut parvenir à l'expression générale. Toutefois ceci est plus facile à partir des considérations « combinatoires » (troisième méthode), dont les résultats ne diffèrent guère de ceux qu'on vient d'obtenir. On a ainsi

$$a_{k,k-1} = C_k^2, \quad a_{k,k-2} = C_k^3 + \frac{1}{2} C_k^2 C_{k-2}^2, \quad a_{k,k-3} = C_k^4 + \frac{1}{2} C_k^3 C_{k-3}^2 + \frac{1}{2} C_k^2 C_{k-2}^3 + \frac{1}{6} C_k^2 C_{k-2}^2 C_{k-4}^2,$$

$$a_{kk-4} = C_k^5 + \frac{1}{2} C_k^4 C_{k-4}^2 + \frac{1}{2} C_k^2 C_{k-2}^4 + \frac{1}{2} C_k^3 C_{k-3}^3$$
$$+ \frac{1}{6} C_k^3 C_{k-3}^2 C_{k-5}^2 + \frac{1}{6} C_k^2 C_{k-2}^3 C_{k-5}^2 + \frac{1}{6} C_k^2 C_{k-2}^2 C_{k-5}^3 + \frac{1}{24} C_k^2 C_{k-2}^2 C_{k-4}^2 C_{k-6}^2$$

et en général :

$$(4) \qquad a_{k,k-\varkappa} = \sum^{i} \sum^{\lambda_1} \sum^{\lambda_2} \cdots \sum^{\lambda_e} \cdots \sum^{\lambda_i} \frac{1}{i!} C_k^{1+\lambda_1} C_{k-\lambda_1-1}^{1+\lambda_2} C_{k-\lambda_1-\lambda_2-2}^{1+\lambda_3} \cdots C_{k-i-1-\lambda_1-\lambda_2 \ldots \lambda_{i-1}}^{1+\lambda_i},$$

où $\sum^{\lambda_e}$ sont étendues sur toutes λ_e satisfaisant à la condition : $\sum_{e=1}^{e=i} \lambda_e = k - \varkappa - 1$. Le détail de ce calcul sera donné ailleurs. On peut revenir à $S_{n,k,\mu}$ par les formules (1) en y introduisant soit (3), soit (4).

(*) Séance du 21 mai 1962.

ALGÈBRE. — *Équivalences principales généralisées dans les demi-groupes.* Note (*) de Mlle **Josette Calais**, présentée par M. Henri Villat.

D étant un demi-groupe et H un complexe de D, nous définissons dans D des relations d'équivalence associées à H, pouvant être comparées aux équivalences régulières à droite R_H, ou à gauche ${}_HR$ (1) ou bilatère R'_H (2), et classées en trois familles : deux chaînes avec élément minimum, R_H pour l'une, ${}_HR$ pour l'autre, et un $\cap$-demi-treillis complet dont l'élément minimum est R'_H.

Dans cette Note, A étant un sous-ensemble de D, nous désignerons par $D^{[n]}$[resp. $A^{[n]}$] l'ensemble produit $D \times D \times \ldots \times D$ (n fois) [resp. $A \times A \times \ldots \times A$ (n fois)]. Nous noterons D^* le demi-groupe opposé de D.

Définition 1. — *Soit* $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \in D^{[n]}$, *nous désignerons l'ensemble des éléments* $(y_1, y_2, \ldots, y_{n+1}) \in D^{[n+1]}$ *tels que* $y_1x_1y_2x_2\ldots x_ny_{n+1} \in H$ *par la notation* $H\,..\,(x_1, x_2, \ldots, x_n)$.

Cette définition généralise la notion de quotient bilatère (2).

1. Relations d'équivalences définies dans $D^{[n]}$ et notées R'^n_H, L^n_H, E^n_H, ${}_HE^n$.

Définition 1.1 (3). — *Les relations d'équivalences* R'^n_H, L^n_H, E^n_H, ${}_HE^n$ *sont définies par :*

a. $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \equiv (x'_1, x'_2, \ldots, x'_n)$ (R'^n_H) *si et seulement si :*

$$H\,..\,(x_1, x_2, \ldots, x_n) = H\,..\,(x'_1, x'_2, \ldots, x'_n);$$

b. $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \equiv (x'_1, x'_2, \ldots, x'_n)$ (L^n_H) *si et seulement si :*

$$[(H\,.\cdot\,x_1)\cdot.\,x_n]\,..\,(x_2, \ldots, x_{n-1}) = [(H\,.\cdot\,x'_1)\cdot.\,x'_n]\,..\,(x'_2, \ldots, x'_{n-1});$$

c. $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \equiv (x'_1, x'_2, \ldots, x'_n)$ (E^n_H) *si et seulement si :*

$$(H\,.\cdot\,x_1)\,..\,(x_2, \ldots, x_n) = (H\,.\cdot\,x'_1)\,..\,(x_2, \ldots, x_n);$$

d. $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \equiv (x'_1, x'_2, \ldots, x'_n)$ $({}_HE^n)$ *si et seulement si :*

$$(H\,\cdot.\,x_n)\,..\,(x_1, \ldots, x_{n-1}) = (H\,\cdot.\,x'_n)\,..\,(x'_1, \ldots, x'_{n-1}).$$

Les propriétés de la relation ${}_HE^n$ étant analogues à celles de la relation E^n_H, les théorèmes et propriétés ne seront énoncés que pour R'^n_H, L^n_H et E^n_H.

Théorème 1.1. — *La relation d'équivalence* R'^n_H (*resp.* L^n_H, E^n_H) *est régulière à droite et à gauche dans* $D^{[n]}$ (*resp. régulière à droite dans* $D^{[n-1]} \times D^*$ *et régulière à gauche dans* $D^* \times D^{[n-1]}$, *régulière à droite dans* $D^{[n]}$ *et à gauche dans* $D^* \times D^{[n-1]}$).

Définition 1.2. — *On appelle résidu associé à* R'^n_H (*resp.* L^n_H, E^n_H) *l'ensemble* W'^n_H *des éléments* $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \in D^{[n]}$ *tels que* $H\,..\,(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \emptyset$ [*resp. l'ensemble* V^n_H *des éléments* $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \in D^{[n]}$ *tels que*

$$[(H\,.\cdot\,x_1)\cdot.\,x_n]\,..\,(x_1, \ldots, x_{n-1}) = \emptyset,$$

l'ensemble X^n_H *des éléments* $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \in D^{[n]}$ *tels que*

$$(H\,.\cdot\,x_1)\,..\,(x_2, x_3, \ldots, x_n) = \emptyset.$$

PROPRIÉTÉ 1.1. — *Si* W'^{n}_{II} (*resp.* V^{n}_{II}, X^{n}_{II}) *n'est pas vide,* W'^{n}_{II} (*resp.* V^{n}_{II}, X^{n}_{II}) *est une classe modulo* R'^{n}_{II} (*resp.* L^{n}_{II}, E^{n}_{II}) *et un idéal bilatère de* $D^{[n]}$ (*resp. un idéal à droite de* $D^{[n-1]} \times D^{\star}$ *et un idéal à gauche de* $D^{\star} \times D^{[n-1]}$, *un idéal à droite de* $D^{[n]}$ *et un idéal à gauche de* $D^{\star} \times D^{[n-1]}$).

PROPRIÉTÉ 1.2. — *On a*

$$W'^{[n]}_{II} \subseteq W'^{n}_{II}; \qquad W_{II} \times W'^{[n-2]}_{II} \times {}_{II}W \subseteq V^{n}_{II}; \qquad W_{II} \times W'^{[n-1]}_{II} \subseteq X^{n}_{II}.$$

Si H *est un sous-demi-groupe de* D, *les égalités sont vérifiées* (4).

2. RELATIONS D'ÉQUIVALENCE DÉFINIES DANS D ET DÉDUITES DE R'^{n}_{II} L^{n}_{II}, E^{n}_{II}, ${}_{II}E^{n}$.

DÉFINITION 2.1. — *On désigne par* $r'^{n,i}_{II}$, $l^{n,i}_{II}$, $e^{n,i}_{II}$ ($1 \leqq i \leqq n$) *les relations d'équivalence définies par :*

a. $x \equiv x' (r'^{n,i}_{II}) \rightleftharpoons (x_1, \ldots, x_{i-1}, x, x_{i+1}, \ldots, x_n) \equiv (x_1, \ldots, x_{i-1}, x', x_{i+1}, \ldots, x_n)$

modulo R'^{n}_{II}, $\forall x_1, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_n \in D$, *c'est-à-dire*

$$(H..x) \cap (D^{2i-1} \times D^{2(n-i)+1}) = (H..x') \cap (D^{2i-1} \times D^{2(n-i)+1});$$

b. $x \equiv x' (l^{n,i}_{II}) \rightleftharpoons (x_1, \ldots, x_{i-1}, x, x_{i+1}, \ldots, x_n) \equiv (x_1, \ldots, x_{i-1}, x', x_{i+1}, \ldots, x_n)$

modulo L^{n}_{II}, $\forall x_1, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_n \in D$, *c'est-à-dire :*

$$\textit{pour } i = 1, \quad (H.\cdot x) \cap D^{2(n-1)} = (H.\cdot x') \cap D^{2(n-1)},$$

$$\textit{pour } 1 < i < n, \quad (H..x) \cap (D^{2(i-1)} \times D^{2(n-i)}) = (H..x') \cap (D^{2(i-1)} \times D^{2(n-i)}),$$

$$\textit{pour } i = n, \quad (H\cdot.x) \cap D^{2(n-1)} = (H\cdot.x') \cap D^{2(n-1)} \quad (5);$$

c. $x \equiv x' (e^{n,i}_{II}) \rightleftharpoons (x_1, \ldots, x_{i-1}, x, x_{i+1}, \ldots, x_n) \equiv (x_1, \ldots, x_{i-1}, x', x_{i+1}, \ldots, x_n)$

modulo E^{n}_{II}, $\forall x_1, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_n \in D$, *c'est-à-dire :*

$$\textit{pour } i = 1, \quad (H.\cdot x) \cap D^{2n-1} = (H.\cdot x') \cap D^{2n-1},$$

$$\textit{pour } 1 < i \leqq n, \quad (H..x) \cap (D^{2(i-1)} \times D^{2(n-i)+1}) = (H..x') \cap (D^{2(i-1)} \times D^{2(n-i)+1}).$$

On définit de même les relations d'équivalence ${}_{II}e^{n,i}$ déduites de ${}_{II}E^{n}$.

THÉORÈME 2.1. — *Les relations d'équivalence* $l^{n,1}_{II}$ *et* $e^{n,1}_{II}$ (*resp.* $l^{n,n}_{II}$, ${}_{II}e^{n,n}$) *sont régulières à droite (resp. à gauche) dans* D. *Les relations d'équivalence* $r'^{n,i}_{II}$ ($1 \leqq i \leqq n$), $l^{n,i}_{II}$ ($1 < i < n$), $e^{n,i}_{II}$ ($1 < i \leqq n$), ${}_{II}e^{n,i}$ ($1 \leqq i < n$) *sont régulières à droite et à gauche dans* D.

DÉFINITION 2.2. — *Désignons par* $W'^{n,i}_{II}$ ($1 \leqq i \leqq n$) *l'ensemble des éléments* $x \in D$ *tels que* $(H..x) \cap (D^{2i-1} \times D^{2(n-i)+1}) = \emptyset$, par $V^{n,1}_{II}$ [*resp.* $V^{n,i}_{II}$ ($1 < i < n$), $V^{n,n}_{II}$] *l'ensemble des éléments* $x \in D$ *tels que* $(H.\cdot x) \cap D^{2(n-1)} = \emptyset$ [*resp.* $(H..x) \cap (D^{2(i-1)} \times D^{2(n-1)}) = \emptyset$, $(H\cdot.x) \cap D^{2(n-1)}) = \emptyset$, *par* $X^{n,1}_{II}$ [*resp.* $X^{n,i}_{II}$ ($1 < i \leqq n$)] *l'ensemble des éléments* $x \in D$ *tels que* $(H.\cdot x) \cap D^{2n-1} = \emptyset$ [*resp.* $H..x) \cap (D^{2(i-1)} \times D^{2(n-i)+1}) = \emptyset$].

PROPRIÉTÉ 2.1. — *Si* $W'^{n,i}_{II}$ ($1 \leqq i \leqq n$), $V^{n,i}_{II}$ ($1 < i < n$), $X^{n,i}_{II}$ ($1 < i \leqq n$) *ne sont pas vides, ce sont respectivement des classes modulo* $r'^{n,i}_{II}$, $l^{n,i}_{II}$, $e^{n,i}_{II}$ *et des idéaux bilatères de* D. *Si* $V^{n,1}_{II}$ (*resp.* $V^{n,n}_{II}$, $X^{n,1}_{II}$) *n'est pas vide, c'est une classe modulo* $l^{n,1}_{II}$ (*resp.* $l^{n,n}_{II}$, $e^{n,1}_{II}$) *et un idéal à droite (resp. à gauche, à droite) de* D.

PROPRIÉTÉ 2.2 :

a. $W_{II}^{n,i} = (W_{II} \cdot\!\cdot D^{2i-1}) \cdot\!\cdot D^{2(n-i)} = ({}_{II}W \cdot\!\cdot D^{2(n-i+1)}) \cdot\!\cdot D^{2(i-1)}$;

b. $\begin{cases} V_{II}^{n,1} = W_{II} \cdot\!\cdot D^{2n-3}; \quad V_{II}^{n,n} = {}_{II}W \cdot\!\cdot D^{2n-3}; \\ V_{II}^{n,i} = (W_{II} \cdot\!\cdot D^{2(i-1)}) \cdot\!\cdot D^{2(n-i)-1} = ({}_{II}W \cdot\!\cdot D^{2(n-i)}) \cdot\!\cdot D^{2i-3} (1 < i < n); \end{cases}$

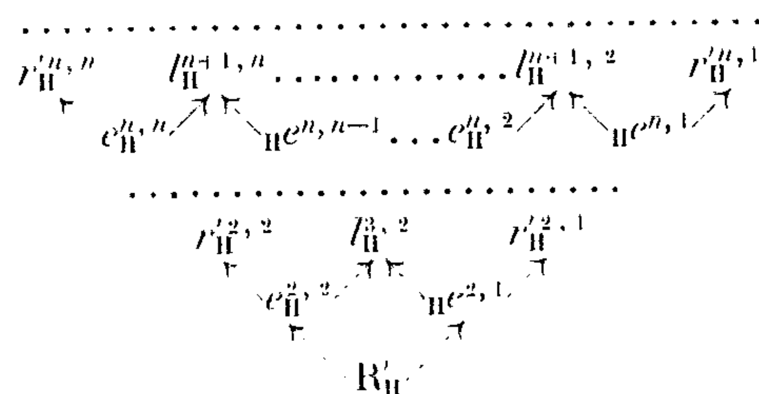
c. $\begin{cases} X_{II}^{n,1} = W_{II} \cdot\!\cdot D^{2(n-1)}; \quad X_{II}^{n,i} = (W_{II} \cdot\!\cdot D^{2(i-1)}) \cdot\!\cdot D^{2(n-i)} = ({}_{II}W \cdot\!\cdot D^{2(n-i)+1}) \cdot\!\cdot D^{2i-3} \\ (1 < i \leq n). \end{cases}$

3. COMPARAISON DES ÉQUIVALENCES $r_{II}^{n,i}$, $l_{II}^{n,i}$, $e_{II}^{n,i}$, ${}_{II}e^{n,i}$ AUX ÉQUIVALENCES R_{II}, ${}_{II}R$ ET R'_{II}.

THÉORÈME 3.1. — *Les relations d'équivalence* $l_{II}^{n,1}$, $e_{II}^{n,1}$, R_{II} *forment une chaîne* C *dont* R_{II} *est élément minimum* : $R_{II} \subseteq l_{II}^{2,1} \subseteq e_{II}^{2,1} \subseteq \ldots \subseteq l_{II}^{n,1} \subseteq e_{II}^{n,1} \subseteq \ldots$.

Les relations d'équivalence $l_{II}^{n,n}$, ${}_{II}e^{n,n}$, ${}_{II}R$ *forment une chaîne* C′ *dont* ${}_{II}R$ *est élément minimum* : ${}_{II}R \subseteq l_{II}^{2,2} \subseteq {}_{II}e^{2,2} \subseteq \ldots \subseteq l_{II}^{n,n} \subseteq {}_{II}e^{n,n} \subseteq \ldots$.

Les autres relations d'équivalence étudiées forment avec R'_{II} *un* $\cap$*-demi-treillis complet* T *dont* R_{II} *est l'élément minimum* :



THÉORÈME 3.2. — *Si* H *est fort et net à droite* (*resp. fort et net à gauche, bilatéralement fort et bilatéralement net*) *tous les éléments de* C (*resp.* C′, T) *sont égaux à* R_{II} (*resp.* ${}_{II}R$, R'_{II}).

THÉORÈME 3.3. — *S'il existe un entier* $p > 0$ *tel que* $D^p = D^{p+1}$ *les chaînes* C *et* C′ *sont finies* et T *est un treillis fini*. Si $p = 1$, *tous les éléments de* C (*resp.* C′, T) *sont égaux à* R_{II} (*resp.* ${}_{II}R$, R'_{II}).

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) *Cf.* P. DUBREUIL, *Mém. Inst. de France*, 63, 1941, p. 1-52.

(2) *Cf.* R. CROISOT, *J. Math. pures et appl.*, 70, 1953, p. 361-380.

(3) R. DESQ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2271.

(4) W_{II} (resp. ${}_{II}W$, W'_{II}) est le résidu relatif à l'équivalence R_{II} (resp. ${}_{II}R$, R'_{II}).

(5) Les équivalences $l_{II}^{2,1}$ et $l_{II}^{2,2}$ sont les équivalences l_{II} et ${}_{II}l$ définies par R. Desq (3).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la meilleure approximation des transformations linéaires par des transformations de rang prescrit.* Note (*) de MM. **Miroslav Fiedler** et **Vlastimil Pták**, transmise par M. Jacques Hadamard.

La présente Note traite le problème de l'approximation de transformations dans un espace linéaire de dimension finie par des transformations singulières, en particulier de l'approximation de transformations dans l'espace de Hilbert par des transformations de rang $\leq r$. Quelques résultats de ce type (l'estimation figurant dans le théorème 1) ont été obtenus par M. P. Franck [1].

Dans l'article entier, $|x|$ désigne la norme du vecteur x, $|A|$ la norme correspondante de la transformation A. Dans le théorème 2, (x, y) est le produit scalaire et $|x| = \sqrt{(x, x)}$. Enfin, toutes les transformations considérées sont linéaires.

1. Théorème 1. — *Soit* A *une transformation régulière. Alors pour toute transformation* S *singulière nous avons* $|A - S| \geq |A^{-1}|^{-1}$ *et il existe une transformation singulière* S_0 *telle que* $|A - S_0| = |A^{-1}|^{-1}$.

Démonstration. — Soit S une transformation singulière, il existe donc un vecteur x_0 de norme $|x_0| = 1$ et tel que $Sx_0 = 0$. Nous avons alors

$$1 = |x_0| = |A^{-1}Ax_0| = |A^{-1}(A - S)x_0| \leq |A^{-1}|.|A - S|,$$

d'où

$$|A - S| \geq |A^{-1}|^{-1}.$$

D'autre part, prenons, pour construire S_0, un vecteur z_0 tel que $|z_0| = 1$ et qu'on ait pour $v_0 = A^{-1}z_0$ l'égalité $|v_0| = |A^{-1}|$. Il existe alors une fonctionnelle linéaire v'_0 telle que $|v'_0| = 1$ et $\langle v_0, v'_0 \rangle = |v_0|$. Définissons maintenant la transformation S_0 par la relation

$$S_0 x = Ax - |A^{-1}|^{-1} \langle x, v'_0 \rangle z_0.$$

Il n'est pas difficile de vérifier que $S_0 v_0 = 0$ et donc la transformation S_0 est singulière, de même que l'égalité $|v'_0| = |z_0| = 1$ entraîne $|A - S_0| = |A^{-1}|^{-1}$.

2. Passons maintenant au problème de la meilleure approximation d'une transformation donnée par des transformations de rang $\leq r$. Dans le cas d'un espace euclidien (réel ou complexe), il est possible de donner une réponse complète, exprimée par le théorème suivant :

Théorème 2. — *Soit* E *l'espace euclidien (réel ou complexe) à n dimensions, soit* A *une transformation dans* E. *Soient* $\alpha_1 \geq \alpha_2 \geq \ldots \geq \alpha_n$ *les*

racines carrées des valeurs propres de la transformation A^*A. *Soit* $r < n$. *Alors le minimum des distances* $|A - S|$, *où* S *prend ses valeurs dans l'ensemble de toutes les transformations de dimension* $\leqq r$ *existe et est égal au nombre* α_{r+1}.

Démonstration. — Soit $u_1, \ldots, u_n$ un système orthonormal tel que $A^*Au_i = \alpha_i^2 u_i$. Posons

$$Cx = \sum_1^r (x, u_i) Au_i.$$

Comme nous avons évidemment

$$Ax = \sum_1^n (x, u_i) Au_i,$$

on a

$$(A - C)x = \sum_{r+1}^n (x, u_i) Au_i,$$

d'où, en écrivant $\xi_i = (x, u_i)$,

$$|(A - C)x|^2 = ((A - C)x, (A - C)x) = \sum_{i,j \geqq r+1} \xi_i \bar{\xi}_j (Au_i, Au_j)$$

$$= \sum_{i,j \geqq r+1} \xi_i \bar{\xi}_j (A^*Au_i, u_j) = \sum_{i \geqq r+1} |\xi_i|^2 \alpha_i^2 \leqq \alpha_{r+1}^2 \sum_{i \geqq r+1} |\xi_i|^2 \leqq \alpha_{r+1}^2 |x|^2.$$

Il en résulte que $|A - C| \leqq \alpha_{r+1}$.

Soit maintenant B une transformation arbitraire de dimension $\leqq r$. Alors, on a $Bx = \sum_1^r (x, e_i) f_i$ pour des vecteurs e_i, f_i convenablement choisis. Prenons maintenant un vecteur x tel que $x = \sum_1^{r+1} \xi_j u_j$ où $\sum_1^{r+1} |\xi_j|^2 = 1$ et $(x, e_i) = 0$ pour $i = 1, 2, \ldots, r$. Nous avons alors $|x| = 1$ et $Bx = 0$. Par conséquent,

$$|A - B|^2 \geqq |(A - B)x|^2 = |Ax|^2 = \left| \sum_1^{r+1} \xi_i Au_i \right|^2$$

$$= \sum_{i,j \leqq r+1} \xi_i \bar{\xi}_j (Au_i, Au_j) = \sum_{i \leqq r+1} |\xi_i|^2 \alpha_i^2 \geqq \alpha_{r+1}^2 \sum_{i \leqq r+1} |\xi_i|^2 = \alpha_{r+1}^2$$

et la démonstration est ainsi achevée.

Ajoutons encore la remarque suivante, concernant l'unicité de la meilleure approximation. Il est immédiat que la meilleure approximation ne peut pas être unique dans le cas des valeurs propres multiples. Même dans le cas

où toutes les valeurs propres sont différentes les unes des autres, il est possible de construire une meilleure approximation différente de l'approximation définie plus haut.

Remarque ajoutée dans les épreuves. — Pareilles questions font aussi l'objet des mémoires [2] et [3].

(*) Séance du 14 mai 1962.

[1] P. FRANCK, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1297.

[2] A. S. HOUSEHOLDER, GALE YOUNG, *Amer. Math. Monthly*, 45, 1938, p. 165.

[3] J. L. RIGAL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 506 et 665.

(*Académie Tchécoslovaque des Sciences, Institut Mathématique, Prague.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégration d'une équation intégro-différentielle non linéaire.* Note (*) de M. **Pascal Maroni**, présentée par M. Paul Montel.

L'équation envisagée renferme une fonction inconnue de deux variables. Elle contient la dérivée de cette fonction par rapport à une variable et deux intégrales portant sur cette fonction prises par rapport à l'autre variable. D'autre part, elle généralise l'équation de Riccati classique. Au moyen d'un changement de fonctions, on lui associe un système linéaire d'équations de Volterra en nombre infini [1].

1. On sait qu'on peut toujours associer à l'équation de Riccati une équation linéaire du second ordre et réciproquement. Il est possible également de lui associer une équation de Volterra linéaire, sans passer par l'intermédiaire de l'équation du second ordre. En effet, soit l'équation de Riccati :

$$y' + y^2 + Fy = G. \tag{1}$$

L'équation linéaire $y' + Fy = G$ possède la solution générale

$$y(t) = y(0)\exp\left\{-\int_0^t F(\theta)\,d\theta\right\} + \int_0^t G(\theta)\exp\left\{-\int_\theta^t F(\theta')\,d\theta'\right\}d\theta. \tag{2}$$

Changeant F en $F + y$ dans (2) et posant :

$$\varphi(t) = \exp\int_0^t y(\theta)\,d\theta,$$

où y vérifie (1), il vient, pour la fonction φ, l'équation de Volterra linéaire

$$\varphi(t) = \alpha(t) + \int_0^t \beta(t, \theta)\,\varphi(\theta)\,d\theta,$$

où

$$\alpha(t) = 1 + y(0)\int_0^t \exp\left\{-\int_0^\theta F(\theta')\,d\theta'\right\}d\theta; \qquad \beta(t, \theta) = (t-\theta)G(\theta)\exp\left\{-\int_\theta^t F(\theta')\,d\theta'\right\}.$$

C'est ce processus qu'on se propose d'étendre au cas d'une équation intégrodifférentielle du type (3) ci-dessous.

2. Définitions. — Soit $(\mathfrak{U}, \Omega)$ un ensemble quelconque muni d'une mesure Ω réelle, à variation bornée et dénombrablement additive. On note I l'intervalle $0 \leqq t \leqq T$ de R.

Problème I. — Soit l'équation

$$\frac{\partial h(u, t)}{\partial t} + h(u, t)\int S(u', t)\,h(u', t)\,d_{u'}\Omega = a(u, t)\,h(u, t) + \int K(u, u', t)\,h(u', t)\,d_{u'}\Omega + c(u, t), \tag{3}$$

avec la condition initiale

(4) $$h(u, 0) = g(u) \qquad (g \text{ donnée}).$$

La fonction inconnue h applique $\mathcal{U} \times I$ dans R. Le noyau K admet une représentation du type (en un sens à préciser) :

$$K(u, u', t) = \sum_{i=1}^{\infty} X_i(u, t) Y_i(u', t).$$

Les fonctions réelles a, c, S et X_i, Y_i ($i = 1, 2, \ldots$) sont données.

Problème II. — Soit l_∞ l'espace vectoriel des suites bornées de nombres réels. Pour toute forme linéaire continue définie sur l_∞, on note $\langle y, x \rangle$ l'image de $x \in l_\infty$ par cette forme représentée par $y \in l_1$ où l_1 est l'espace vectoriel des suites $\{y_i\}_{1 \leq i < \infty}$ telles que $\sum_{i=1}^{\infty} |y_i| < +\infty$. On cherche alors les fonctions h de $\mathcal{U} \times I$ dans l_∞ vérifiant le système

(3') $$\frac{\partial h(u, t)}{\partial t} + h(u, t) \int \langle S(u', t), h(u', t) \rangle d_{u'}\Omega = a(u, t) h(u, t) + \int K(u, u', t) h(u', t) d_{u'}\Omega + c(u, t),$$

(4') $$h(u, 0) = g(u).$$

Ici, a et K sont des matrices de l'anneau $\mathfrak{M}_\omega$ des matrices carrées d'ordre infini représentant les endomorphismes continus de l_∞. Le noyau K admet une représentation tensorielle du type précédent.

3. Construction du système d'équations de Volterra associé. — On se place dans le cadre du problème I qui servira de modèle pour résoudre le problème II. Supposons que le système (3), (4) possède au moins une solution h et procédons formellement. On pose

(5) $$s(t) = \int S(u', t) h(u', t) d_{u'}\Omega;$$

(6) $$y_i(t) = \int Y_i(u', t) h(u', t) d_{u'}\Omega.$$

La solution h vérifie, pour $u \in \mathcal{U}$ fixé, l'équation différentielle

$$\frac{\partial h(u, t)}{\partial t} + \{s(t) - a(u, t)\} h(u, t) = c(u, t) + \sum_{j=1}^{\infty} X_j(u, t) y_j(t).$$

Appliquant (2) et posant

(7) $$\varphi_0(t) = \exp \int_0^t s(0)\, d\theta;$$

(8) $$\varphi_i(t) = \varphi_0(t) y_i(t) \qquad (i = 1, 2, \ldots);$$

(9) $$A(u, t, 0) = \exp \int_0^t a(u, \theta')\, d\theta',$$

on obtient

$$(10)\quad \varphi_0(t)\,h(u,t) = \mathrm{A}(u,t,0)\,g(u) + \int_0^t \mathrm{A}(u,t,\theta)\left\{c(u,\theta)\,\varphi_0(\theta) + \sum_{j=1}^{\infty} \mathrm{X}_j(u,\theta)\,\varphi_j(\theta)\right\}d\theta.$$

Lorsque les fonctions définies par (7) et (8) sont connues, la relation (10) détermine parfaitement la solution h. On peut donc prendre comme nouvelles inconnues les fonctions φ_i $(i = 0, 1, 2, \ldots)$. Multiplions (10) par $\mathrm{S}(u, t)$ et intégrons sur $\mathcal{U}$ par rapport à Ω; compte tenu de (7) et après intégration de 0 à t, on obtient

$$(11)\quad \varphi_0(t) = \alpha_0(t) + \int_0^t \sum_{j=0}^{\infty} \beta_{0j}(t,\theta)\,\varphi_j(\theta)\,d\theta,$$

où

$$\alpha_0(t) = 1 + \int_0^t \tilde{\alpha}_0(\theta)\,d\theta; \qquad \tilde{\alpha}(t) = \int \mathrm{S}(u,t)\,\mathrm{A}(u,t,0)\,g(u)\,d_u\Omega;$$

$$\beta_{00}(t,\theta) = \int_\theta^t \tilde{\beta}_{00}(\theta',\theta)\,d\theta'; \qquad \tilde{\beta}_{00}(t,\theta) = \int \mathrm{S}(u,t)\,\mathrm{A}(u,t,\theta)\,c(u,\theta)\,d_u\Omega;$$

$$\beta_{0j}(t,\theta) = \int_\theta^t \tilde{\beta}_{0j}(\theta',\theta)\,d\theta', \qquad \tilde{\beta}_{0j}(t,\theta) = \int \mathrm{S}(u,t)\,\mathrm{A}(u,t,\theta)\,\mathrm{X}_j(u,\theta)\,d_u\Omega.$$

De façon analogue, multiplions (10) par $\mathrm{Y}_i(u, t)$ et intégrons sur $\mathcal{U}$ par rapport à Ω; compte tenu de (8), on obtient

$$(12)\quad \varphi_i(t) = \alpha_i(t) + \int_0^t \sum_{j=0}^{\infty} \beta_{ij}(t,\theta)\,\varphi_j(\theta)\,d\theta \qquad (i = 1, 2, \ldots);$$

où

$$\alpha_i(t) = \int \mathrm{Y}_i(u,t)\,\mathrm{A}(u,t,0)\,g(u)\,d_u\Omega,$$

$$\beta_{i0}(t,\theta) = \int \mathrm{Y}_i(u,t)\,\mathrm{A}(u,t,\theta)\,c(u,\theta)\,d_u\Omega,$$

$$\beta_{ij}(t,\theta) = \int \mathrm{Y}_i(u,t)\,\mathrm{A}(u,t,\theta)\,\mathrm{X}_j(u,\theta)\,d_u\Omega.$$

Les équations (11) et (12) sont équivalentes à l'équation vectorielle

$$(13)\quad \varphi(t) = \alpha(t) + \int_0^t \beta(t,\theta)\,\varphi(\theta)\,d\theta,$$

avec

$$\varphi(t) = \{\varphi_i(t)\}_{0 \leq i < \infty}; \qquad \alpha(t) = \{\alpha_i(t)\}_{0 \leq i < \infty}; \qquad \beta(t,\theta) = (\beta_{ij}(t,\theta))_{0 \leq i,j < \infty};$$

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) P. Maroni, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2129.

(*Laboratoire de Calcul numérique, Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES NON LINÉAIRES. — *Sur certaines solutions périodiques d'équations différentielles algébriques non résolues à coefficients périodiques : Existence et forme limite.* Note (*) de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous étudions dans cette Note, l'existence et le comportement d'une solution périodique de l'équation $y^{(q)2p+1} = f(y^{(q)}, \ldots, y') + dy + e(t)$, f est un polynome de degré $2p$ au plus; a une constante $a \neq 0$.

On étudie dans cette Note les équations (E)

$$y^{(q)2p+1} = f(y^{(q)}, y^{(q-1)}, \ldots, y') + ay + e(t)$$

satisfaisant aux hypothèses suivantes (S) :

1° f est un polynome de degré $2p$ au plus en $y^{(q)}, \ldots, y'$, indépendant de y; les coefficients de f ainsi que $e(t)$ sont des fonctions réelles périodiques de même période T.

2° Les coefficients de f ainsi que $e(t)$ sont des fonctions mesurables et bornées.

3° a est une constante réelle non nulle $|a| = A > 0$.

On désigne successivement par I_1, I_2, I_3 les inégalités générales de Hölder (I_1) et avec $b < a$:

$$(I_2) \qquad \int_a^b (|f|+|g|)^{\frac{1}{2p+1}}\,dt \leq \int_a^b \left(|f|^{\frac{1}{2p+1}} + |g|^{\frac{1}{2p+1}}\right) dt \leq 2^{\frac{2p}{2p+1}} \int_a^b (|f|+|g|)^{\frac{1}{2p+1}}\,dt,$$

$$(I_3) \qquad \int_x^{T+x} f^{2\alpha}(t)\,dt \leq K_\alpha \int_x^{T+x} f'^{2\alpha}(t)\,dt, \quad f' \text{ dérivée de } f$$

avec $f(x) = 0$, où α est un entier positif quelconque :

$$K_\alpha = C_\alpha T^{2\alpha}, \qquad C_\alpha = \frac{1}{2\alpha+1}\left(\frac{2\alpha}{\pi}\sin\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{2\alpha} \quad (^1).$$

Soit H l'espace préhilbertien des fonctions périodiques de période T, on a

$$f \in H, \qquad N(f) = \frac{1}{T}\int_0^T f^2(t)\,dt,$$

H' est le sous-espace de H avec

$$\int_0^T f(t)\,dt = 0, \qquad H' \subset H.$$

En posant

$$(I) \qquad y^{(q)} = u, \quad y^{(q-1)} = u_1, \quad \ldots, \quad y' = u_{q-1}, \quad y = u_q + K,$$

K constante, on a (E') avec $u_i \in H'$ ($i = 1, \ldots, q-1, q$; $u \in H'$) :

$$(II) \qquad u^{2p+1} = f(u, u_1, \ldots, u_{q-1}) + au_q + aK + e(t).$$

Nous définissons dans (H′) la transformation suivante T :

$$v = \mathrm{T}u,$$

(III) $$v^{2p+1} = f(u, u_1, \ldots, u_{q-1}) + au_q + a\mathrm{K} + e(t),$$

avec

(IV) $$\mathrm{L}(v) = \int_0^{\mathrm{T}} v\, dt = 0 \qquad u \in \mathrm{H}', \qquad v \in \mathrm{H}' ;$$

K constante réelle liée à u, déterminée par

(V) $$\mathrm{L}(v) = 0.$$

Désignons par $\mathrm{B}_{2p}(l)$ la boule de (H′) définie par $\mathrm{N}(u^{2p}) \leqq l^{2p}$, on suppose $u \in \mathrm{B}_{2p}(l)$ si

$$\varphi(t) = f(u, \ldots, u_{q-1}) + au_q + e(t)$$

vu (I_1, I_2, I_3), on a

(VI) $$\mathrm{N}(\varphi(t)) \leqq \mathrm{P}(l),$$

P (l) est un polynome à coefficients constants de degré $2p$ défini par f.

Compte tenu de l'inégalité (2) on montre que $|\mathrm{A}_k|$ est inférieur à $2^{2p}\,\mathrm{P}(l)$. Il en résulte que

$$\mathrm{N}(v^{2p+1}) \leqq \mathrm{P}(l)(1 + 2^{2p}), \quad \mathrm{P}(0) \neq 0.$$

Pour $l = l_1$ unique racine positive de l'équation

$$\mathrm{P}(l_1)(1 + 2^{2p}) = l_1^{2p+1}; \qquad \mathrm{P}(l)(2^p + 1) \leqq l^{2p+1};$$

par suite si $u \in \mathrm{B}_{2p}(l)$,

$$v \in \mathrm{B}_{2p}(l), \qquad l \geqq l_1,$$

on montre à l'aide d'inégalités généralisant I_2 que T est complètement continue dans (H′). La Boule $\mathrm{B}_{2p}(l)$ est alors transformée dans elle-même. On peut appliquer le théorème du point fixe de Birkhoff-Kellog (théorème V, *Invariant point in fonction space*) [2] en remplaçant l'inégalité $|\mathrm{N}(u)| \leqq l$ par celle plus forte

$$\mathrm{N}(u^{2p}) \leqq l^{2p}.$$

On a

THÉORÈME. — *L'équation différentielle* (E) *satisfaisant aux hypothèses* (S) *admet au moins une solution périodique de période* T.

Comportement des solutions. — Remplaçons dans (E) $e(t)$ par $\lambda\, e(t)$.

Il est clair que si $\lambda \to 0$, l_1 tend vers zéro, N (u), …, N (u_q), K tendent vers zéro uniformément. Si $\lambda \to \infty$, on a $y = \lambda^{1/2p+1}\, y$, $\mathrm{K} = \lambda\, \mathrm{K}'$ et les égalités limites sont

$$\int_0^1 \sqrt[2p+1]{\mathrm{K}' + e(t)}\, dt = 0, \qquad \mathrm{N}((y^1)^{2p+1} - a\mathrm{K}' - e(t)) = 0.$$

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) HARDY, LITTLEWOOD et PÓLYA, *Inequalities*, p. 182, 183 et 184.

(2) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 23, 1922, p. 107-108.

(*Faculté des Sciences de Dakar.*)

ÉLASTICITÉ. — *Détermination des déplacements et des tensions sur la surface limite d'un corps solide élastique semi-infini, actionné par une charge normale, à symétrie axiale.* Note (*) de M. **Emeric Deutsch**, présentée par M. Henri Villat.

Supposons que la région semi-infinie $z \leqq 0$ soit occupée par un milieu élastique et soit $p(r)$ $(r^2 = x^2 + y^2)$ une charge répartie sur le cercle $r \leqq a$, $z = 0$ actionnant dans la direction positive de l'axe Oz.

Les tensions et les déplacements sont données par (¹)

(1) $$\sigma_z = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{\partial\omega}{\partial z} - z\frac{\partial^2\omega}{\partial z^2}\right),$$

(2) $$\sigma_r + \sigma_\theta = \frac{1}{2\pi}\left[(1+2\nu)\frac{\partial\omega}{\partial z} + z\frac{\partial^2\omega}{\partial z^2}\right],$$

(3) $$\sigma_r - \sigma_\theta = \frac{1}{2\pi}\left[(1-2\nu)\left(\frac{\partial\omega}{\partial z} + \frac{2}{r}\frac{\partial\omega_1}{\partial r}\right) + z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial\omega}{\partial z} + \frac{2}{r}\frac{\partial\omega_1}{\partial r}\right)\right],$$

(4) $$\tau_{zr} = -\frac{1}{2\pi}z\frac{\partial^2\omega}{\partial r\,\partial z}, \qquad \tau_{z\theta} = \tau_{r\theta} = 0,$$

(5) $$u_r = -\frac{1+\nu}{2\pi E}\left[z\frac{\partial\omega}{\partial r} + (1-2\nu)\frac{\partial\omega_1}{\partial r}\right], \qquad u_\theta = 0,$$

(6) $$w = \frac{1-\nu^2}{\pi E}\omega - \frac{1+\nu}{2\pi E}z\frac{\partial\omega}{\partial z},$$

où

(7) $$\omega(x, y, z) = \iint_D \frac{\rho p(\rho)\,d\rho\,d\theta}{\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+z^2}}$$

(8) $$\left\{\begin{array}{l}\omega_1(x, y, z) = \iint_D \rho p(\rho)\ln\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+z^2}\,d\rho\,d\theta\\ \left[x' = \rho\cos\theta,\ y' = \rho\sin\theta;\ D \equiv (\rho \leqq a,\ z = 0)\right].\end{array}\right.$$

On va ramener les valeurs des intégrales (7) et (8) au point du plan $z = 0$, à une forme simple. Nous les calculerons au point $(r, 0, 0)$ mais évidemment les résultats sont vrais pour tout point du cercle $x^2 + y^2 = r^2$, $z = 0$. On a

(9) $$\omega(x, y, 0) = \iint_D \frac{\rho p(\rho)\,d\rho\,d\theta}{\sqrt{r^2+\rho^2-2r\rho\cos\theta}},$$

(10) $$\omega_1(x, y, 0) = \frac{1}{2}\iint_D \rho p(\rho)\ln(r^2+\rho^2-2r\rho\cos\theta)\,d\rho\,d\theta.$$

En tenant compte de

$$\int_0^{2\pi}\frac{d\xi}{\sqrt{1-2\alpha\cos\xi+\alpha^2}} = 4K(\alpha) \qquad (\alpha^2 < 1),$$

$$\int_0^{2\pi}\ln(1-2\alpha\cos\xi+\alpha^2)\,d\xi = 0 \qquad (\alpha^2 < 1);$$

où $K(\alpha)$ est l'intégrale elliptique complète de première espèce, on trouve

$$(11)\qquad \omega(x, y, 0)=\begin{cases} \dfrac{4}{r}\displaystyle\int_0^r \rho p(\rho) K\left(\frac{\rho}{r}\right) d\rho + 4\int_r^a p(\rho) K\left(\frac{r}{\rho}\right) d\rho & (r \leqq a), \\ \dfrac{4}{r}\displaystyle\int_0^a \rho p(\rho) K\left(\frac{\rho}{r}\right) d\rho & (r \geqq a); \end{cases}$$

$$(12)\qquad \omega_1(x, y, 0)=\begin{cases} Q \ln r + 2\pi \displaystyle\int_r^a \rho p(\rho) \ln\frac{\rho}{r}\, d\rho & (r \leqq a), \\ Q \ln r & (r \geqq a); \end{cases}$$

où $Q = 2\pi\int_0^a \rho p(\rho)\, d\rho$ représente la charge totale.

Maintenant, en tenant compte du fait que

$$\left.\frac{\partial\omega}{\partial z}\right|_{z\to 0}=\begin{cases} -2\pi p(r) & (r<a), \\ 0 & (r>a); \end{cases}$$

on a d'après les relations (1)-(6), pour les points du plan $z = 0$:

$$(13)\qquad \sigma_z=\begin{cases} -p(r) & (r<a), \\ 0 & (r>a); \end{cases}$$

$$(14)\qquad \sigma_r=\begin{cases} -p(r)+\dfrac{1-2\nu}{r^2}\displaystyle\int_0^r \rho p(\rho)\, d\rho & (r<a), \\ \dfrac{1-2\nu}{2\pi}\,\dfrac{Q}{r^2} & (r>a); \end{cases}$$

$$(15)\qquad \sigma_\theta=\begin{cases} -2\nu p(r)-\dfrac{1-2\nu}{r^2}\displaystyle\int_0^r \rho p(\rho)\, d\rho & (r<a), \\ -\dfrac{1-2\nu}{2\pi}\,\dfrac{Q}{r^2} & (r>a); \end{cases}$$

$$(16)\qquad \tau_{zr}=\tau_{z\theta}=\tau_{r\theta}=0;$$

$$(17)\qquad u_r=\begin{cases} -\dfrac{(1+\nu)(1-2\nu)}{E}\,\dfrac{1}{r}\displaystyle\int_0^r \rho p(\rho)\, d\rho & (r\leqq a), \\ -\dfrac{(1+\nu)(1-2\nu)}{2\pi E}\,\dfrac{Q}{r} & (r\geqq a); \end{cases}$$

$$(18)\qquad w=\begin{cases} 4\dfrac{1-\nu^2}{\pi E}\left[\dfrac{1}{r}\displaystyle\int_0^r \rho p(\rho) K\left(\frac{\rho}{r}\right) d\rho+\int_r^a p(\rho) K\left(\frac{r}{\rho}\right) d\rho\right] & (r\leqq a), \\ 4\dfrac{1-\nu^2}{\pi E}\,\dfrac{1}{r}\displaystyle\int_0^a \rho p(\rho) K\left(\frac{\rho}{r}\right) d\rho & (r\geqq a). \end{cases}$$

Il résulte de (14), (15) et (17) que les tensions σ_r, σ_θ et le déplacement radial u_r aux points du domaine $r > a$, $z = 0$ ne dépendent pas de la distribution de la charge $p(r)$ mais seulement de la charge totale Q. Cela est une conséquence surprenante du principe de Saint-Venant.

Les formules respectives étaient connues seulement pour des charges particulières, par exemple : pression constante (1), pression produite par un poinçon rigide plan (2), conique (3), sphérique (4).

(*) Séance du 21 mai 1962.
(1) A. I. LURIE, *Problèmes spatiaux de la théorie de l'Élasticité*, Moscou, 1955.
(2) I. N. SNEDDON, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 42, 1946, p. 29.
(3) I. N. SNEDDON, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 44, 1948, p. 492.

(*Intr. Nic. Iorga 5, Bucarest 22, Roumanie.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur quelques céphéides particulières.* Note de M. **Pierre Mianes**, transmise par M. André Danjon.

Étude de 12 céphéides qui présentent, dans mes diagrammes à deux couleurs, des pentes anormales (sans doute liées à la présence d'un compagnon bleu ou rouge) ou des boucles prononcées (qui pourraient caractériser les céphéides CW). Je signale en fin de Note, pour les céphéides d'amas galactiques, une corrélation entre l'âge des amas et l'excès d'ultraviolet des céphéides.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)] j'ai donné, pour 22 céphéides, les rougissements E(G — I) et les excès d'ultraviolet δ (U — G), évalués à partir des diagrammes V — G/G — I (diag. I) et U — G/G — I (diag. II). J'ai réservé pour une troisième Note les céphéides dont le comportement, dans ces diagrammes, est anormal.

I. Céphéides a pentes anormales. — *Pentes trop faibles, compagnons bleus.* — Oosterhoff (3) a signalé l'existence de céphéides pour lesquelles les rapports Δ(B — V)/ΔV et Δ(U — G)/ΔV sont trop faibles. Cet effet se traduit, dans mes diagrammes, par des pentes trop faibles. Pour *TU Cas* et *AW Per*, mes observations confirment pleinement l'effet signalé. A ces étoiles, j'ajoute *RW Cam* (effet très accentué) et *W Gem* (effet léger).

Si on accepte l'hypothèse d'un compagnon bleu, on peut montrer qu'on obtient une bonne correction de rougissement interstellaire en amenant le maximum du couple sur la ligne des indices intrinsèques du diagramme I (comme on l'a fait, dans la figure, pour *RW Cam*). La couleur ainsi obtenue pour le maximum est très voisine de la couleur intrinsèque du couple et seulement un peu plus bleue que la couleur de la céphéide seule. La même correction de rougissement fait apparaître, dans le diagramme II, pour le maximum d'éclat, un excès d'ultraviolet d'autant plus important que le compagnon est plus brillant.

Pentes trop fortes, compagnons rouges. — Certaines céphéides présentent au contraire des pentes un peu trop fortes. Le cas le plus caractérisé est celui de *BF Oph*. On peut retenir aussi *RX Aur*, donné dans la Note (2) comme cas douteux. Un compagnon rouge rendrait compte de ce phénomène. Cependant les effets d'un compagnon rouge sont complexes. La pente, dans le diagramme I est souvent peu altérée; elle l'est davantage dans le diagramme II. En fait : quand on dérougit au mieux un couple par la méthode ordinaire dans le diagramme I (comme on l'a fait, dans la figure, pour *BF Oph*), on fait apparaître dans le diagramme II, pour le maximum d'éclat, un excès d'ultraviolet d'autant plus important que le compagnon est plus rouge. L'excès au maximum est de 0,35 pour *BF Oph* et de 0,10 pour *RX Aur*. Autre remarque : si *BF Oph* était une céphéide ordinaire, les types G 8-K 2 qui lui sont attribués seraient inexplicables. Je crois qu'il faut voir dans ces types l'influence du compagnon. En somme, *BF Oph* pourrait avoir un compagnon très rouge, et *RX Aur* un compagnon

moins rouge. S'il en est ainsi, les rougissements donnés pour ces deux céphéides dans le tableau I sont trop grands.

Cas de SZ Mon. — Cette étoile, on le sait (¹), a un compagnon, mais on ne voit pas bien quel genre de compagnon pourrait rendre compte de ses anomalies. D'autre part, les mesures conduisent à penser que les courbes de lumière ne sont pas superposables et présentent de fortes variations d'amplitude.

TABLEAU I.

Nom.	log P.	E(G—I).	δ(U—G)$_M$.	(G—I)^0_M.	Pente.	Remarque.
TU Cas	0,33	0,10	0,00	−0,49	$<$	(*)
BF Oph	0,61	0,79	+0,36	−0,39	$>$	–
AW Per	0,81	0,88	+0,06	−0,30	$<$	(*)
W Gem	0,90	0,41	+0,03	−0,16	$<$	(*)
RX Aur	1,07	0,62	+0,10	−0,23	$>$	
SZ Mon	1,21	0,79	+0,26	−0,52	=	(**)
RW Cam	1,22	0,98	+0,09	−0,06	$<$	(*)

(*) Dérougies par le maximum.
(**) Colonnes 4 et 5 pour la phase 0,25.

TABLEAU II.

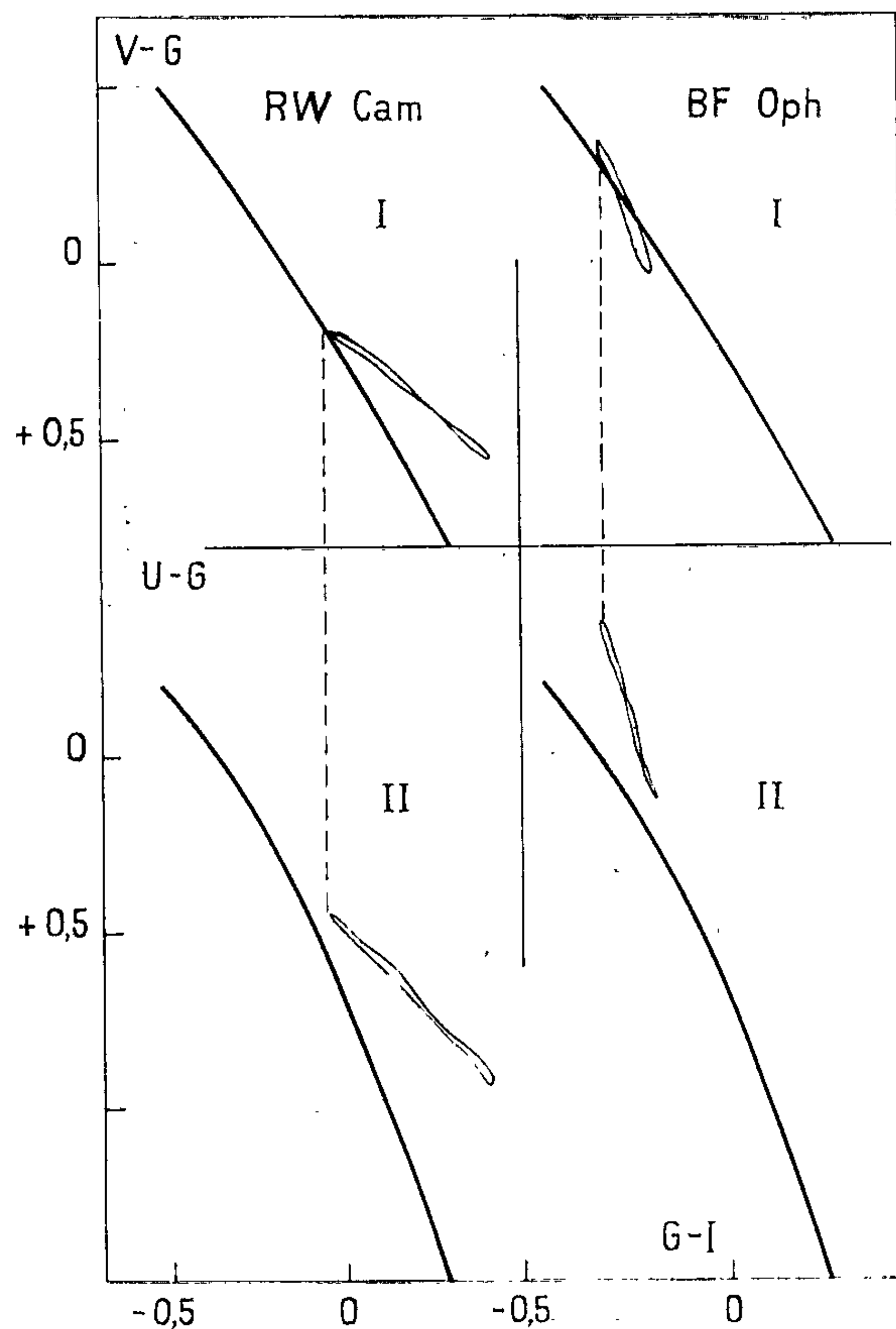
Nom.	log P.	E(G—I).	δ(U—G)$_M$.	(G—I)^0_M.	*b*.	Sens.
SU Tau	0,20	0,52	+0,07	−0,52	−28°	D
ST Tau	0,61	0,80	+0,15	−0,45	−7	R
BB Her	0,88	0,71	−0,08	−0,35	+5	R
AL Vir	1,01	0,43	+0,35	−0,60	+44	R
W Vir	1,24	0,49	+0,30	−0,59	+58	D

2. CÉPHÉIDES A BOUCLES PRONONCÉES. — Cinq de mes céphéides décrivent, dans les diagrammes I et II des boucles prononcées. Elles sont portées dans le tableau II. Les boucles sont décrites tantôt dans le sens trigonométrique direct, tantôt dans le sens contraire. On peut corriger du rougissement en appliquant la méthode ordinaire aux branches descendantes, dont les pentes sont sensiblement normales dans le diagramme I, mais le procédé est moins sûr que dans le cas des céphéides ordinaires. Les céphéides ainsi dérougies sont très bleues, sauf *BB Her* qui a des couleurs normales pour sa période.

Remarque. — Celles de mes céphéides qui sont classées franchement *CW*, dans le *Catalogue général*, 2ᵉ édition, et son supplément, ont des boucles (à l'exception de *TU Cas*). Celles qui ne sont pas classées franchement *CW* n'ont pas de boucles. La boucle prononcée pourrait être un critère supplémentaire de la classification *CW*.

Les tableaux donnent, pour les céphéides particulières, E(G — I), δ(U — G) au maximum d'éclat, et l'indice intrinsèque (G — I)^0 au maximum d'éclat. Le tableau I donne en plus l'indication de la pente (petite, grande ou normale) et le tableau II la latitude galactique et le sens de la boucle.

Remarque sur les céphéides d'amas galactiques. — Les quatre céphéides d'amas qui figurent dans ma Note ([2]) présentent des excès d'ultraviolet assez différents, sans doute liés à la classe de luminosité de ces étoiles. On peut se demander s'il existe une corrélation entre ces excès et l'âge des



amas. Une application approximative de la méthode de Johnson aux résultats d'observation communiqués jusqu'ici m'a conduit aux résultats suivants : les âges sont sensiblement les mêmes pour les amas de *DL Cas* et *CF Cas* et vont en croissant avec *EV Sct* et *CV Mon.* Les excès δ (U — G) sont respectivement : 0,05, 0,07, 0,13 et 0,20. Il y aurait donc corrélation.

(1) MIANES, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 377.
(2) MIANES, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1578.
(3) OOSTERHOFF, *B. A. N.*, 15, 1960, p. 199.
(4) WEAVER, STEINMETZ et MITCHELL, *Lowell Observatory Bulletin*, n° 110, p. 30.

(Observatoire de l'Université de Bordeaux, Floirac, Gironde.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les formulations de l'invariance de jauge.* Note (*) de M. **Kuo-Hsien-Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Discussion d'une formulation généralisée de l'invariance de jauge assurée en apparence par un boson de spin 0 et comparaison avec la formulation usuelle de cette invariance assurée par un boson de spin 1.

En partant du principe de l'invariance de jauge, on espère maintenant déduire, à la place des interactions phénoménologiques, toutes les interactions « fondamentales » des particules élémentaires. Comme dans le cas de l'interaction électromagnétique, ce principe nécessite l'introduction d'un certain nombre de bosons vectoriels. Mais la masse de ces bosons, au moins dans les cas des invariances de jauge à un seul paramètre, doit être nulle, ce qui paraît être une sérieuse difficulté pour une théorie satisfaisante des interactions fortes. Récemment, Ogievetski et Polubarinov [(1),(2)] ont proposé une autre formulation de l'invariance de jauge, qui n'exige pas la nullité de masse des bosons. Mais, à la différence de la formulation usuelle, l'invariance de jauge dans cette formulation s'accomplit à l'aide seulement d'une interaction non observable et même nulle au point de vue physique. Ce n'est donc qu'une invariance apparente qui ne doit pas avoir d'implication physique.

Comme un exemple, considérons avec Ogievetski et Polubarinov (1) un champ de fermion ψ en interaction par un couplage vectoriel avec un champ vectoriel A_λ d'une masse propre m_0 non nulle,

$$(1)\qquad \begin{cases} L = L_\psi + j_\lambda A_\lambda + L_A, \\ L_\psi = -\bar{\psi}(\gamma_\lambda \partial_\lambda + m)\psi, \qquad j_\lambda = ie\bar{\psi}\gamma_\lambda\psi, \\ L_A = -\frac{1}{2}(\partial_\lambda A_\rho \partial_\lambda A_\rho + m_0^2 A_\lambda A_\lambda). \end{cases}$$

Ce système des champs est invariant par la transformation de jauge,

$$(2)\qquad \psi' = e^{ie\Theta}\psi, \qquad A'_\lambda = A_\lambda + \partial_\lambda\Theta.$$

$$(3)\qquad \partial_\lambda(\Box - m_0^2)\Theta = 0.$$

Θ est donc une jauge restreinte. Le champ A_λ comporte deux spins 1 et 0 qui, même en présence de tous les couplages (*s*, *v*, *t*, *ps*, *pv*, *pt*), peuvent se décomposer explicitement selon la formule

$$(4)\qquad A_\lambda = A_\lambda^{(1)} + m_0^{-1}\partial_\lambda B^{(0)}, \qquad \partial_\lambda A_\lambda^{(1)} = 0.$$

où $A_\lambda^{(1)}$ est la composante de spin 1 et $B^{(0)}$ celle de spin 0. (La divergence nulle de $A_\lambda^{(1)}$ n'est valable qu'en l'absence de couplages *s*, *ps* et *pv*.) La transformation (2) se traduit maintenant en

$$(5)\qquad A_\lambda^{(1)\prime} = A_\lambda^{(1)}, \qquad B^{(0)\prime} = B^{(0)} + m_0\Theta.$$

C'est donc la composante de spin o qui porte entièrement l'arbitraire de jauge Θ du champ ψ, celle de spin ɪ étant invariante par (2). De ce fait, l'invariance de jauge par (2) interdit toute interaction entre $B^{(0)}$ et ψ et exclut donc les couplages *s*, *ps* et *pv* dans l'interaction $\psi - A_\lambda$. Le couplage vectoriel $\psi - B^{(0)}$ n'est pas une interaction physique observable; il est éliminable par un changement de variables du champ ψ,

$$(6)\qquad \Psi' = \exp\left[-\frac{ie}{m_0}B^{(0)}\right]\psi, \qquad \Psi' = \psi\exp\left[\frac{ie}{m_0}B^{(0)}\right].$$

Ainsi, en l'absence de couplages *s*, *ps* et *pv* avec ψ, la condition supplémentaire est superflue en vue d'isoler le spin ɪ au sein du champ A_λ [1]. D'ailleurs, il est très évident qu'on n'a nullement besoin d'un champ vectoriel pour assurer l'invariance de jauge du champ ψ dans une telle formulation; le champ scalaire $B^{(0)}$ seul avec un couplage vectoriel y est bien suffisant [2].

Puisque le couplage vectoriel ψ-$B^{(0)}$ est complètement éliminable, il n'y a aucune raison, au point de vue physique, de le garder toujours dans L. Pourtant, sa présence explicite y est indispensable, car c'est justement ce couplage qui assume entièrement l'invariance de jauge du champ ψ. Si l'on élimine ce terme d'interaction, les nouvelles variables Ψ' et $\bar{\Psi}'$ du champ de fermion comporteront elles-mêmes toujours un arbitraire de jauge, mais l'invariance de jauge de ce champ ne sera plus assurée ni par le champ $A_\lambda^{(1)}$ car $m_0 \neq 0$, ni par $B^{(0)}$ car il n'a plus d'interaction avec Ψ'. Ainsi, l'invariance de jauge n'est possible dans ce cas que si l'on n'effectue pas la décomposition des spins du champ A_λ, ou si, après la décomposition, on n'élimine pas le couplage vectoriel ψ-$B^{(0)}$.

On a argué [2] qu'étant nul au point de vue physique, le couplage vectoriel ψ-$B^{(0)}$ peut être engagé à volonté pour qu'il assume l'invariance de jauge. Dans ce cas, qu'elle soit un nombre ou un opérateur de champ, la variable scalaire $B^{(0)}$ ne pourra être considérée elle-même que comme une jauge de ψ, et la transformation (2) ou (5) ne sera qu'un changement de jauge de $B^{(0)}$ à $B^{(0)\prime}$, cela du fait que $B^{(0)}$ n'a non seulement aucune interaction avec $A_\lambda^{(1)}$ et ψ, mais encore commute avec eux. De ce point de vue, l'invariance de jauge sous cette forme ne peut avoir aucune implication physique. Évidemment, L représente bien un système des champs invariant de jauge par (2), à condition toutefois qu'on admette de principe une jauge restreinte définie par (3) au lieu d'une jauge arbitraire. Mais ici l'invariance de jauge du champ ψ n'implique nullement l'existence nécessaire du champ vectoriel A_λ.

Dans la formulation usuelle, l'invariance de jauge est assurée par une interaction physique observable, non éliminable du lagrangien. Elle nécessite l'introduction d'un boson de spin ɪ dont la masse propre est nulle. Nous précisons que la condition de Lorentz n'est pas nécessaire pour cette

invariance. En effet, les trois lagrangiens suivants sont tous invariants de jauge par la transformation (2) :

(7) $$L_1 = L_\psi + j_\lambda A_\lambda + L_{0F}(L_{0A}), \qquad \partial_\lambda A_\lambda = 0;$$

(8) $$L_2 = L_\psi + j_\lambda A_\lambda + L_{0F};$$

(9) $$L_3 = L_\psi + j_\lambda A_\lambda + L_{0A};$$

$$L_{0A} = -\frac{1}{2}\partial_\lambda A_\rho \partial_\lambda A_\rho, \qquad L_{0F} = -\frac{1}{4}(\partial_\lambda A_\rho - \partial_\rho A_\lambda)(\partial_\lambda A_\rho - \partial_\rho A_\lambda).$$

Dans L_2 et L_3, la condition de Lorentz n'est pas prescrite; et dans L_1, $L_{0F} \approx L_{0A}$ (égalité à une divergence près) en raison de cette condition. Pour l'invariance de L_1 et L_3, Θ est une jauge restreinte limitée aux solutions des équations $\Box\,\Theta = 0$ et $\partial_\lambda \Box\,\Theta = 0$ respectivement, mais Θ est complètement arbitraire pour L_2. Dans L_2, malgré l'absence de la condition de Lorentz, le champ A_λ ne comporte qu'un spin 1 seul, car la variable scalaire $B^{(0)}$ dans

(10) $$A_\lambda = A_\lambda^{(1)} + \partial_\lambda B^{(0)}, \qquad \partial_\lambda A_\lambda^{(1)} = 0$$

est éliminable. L_1 et L_2 sont donc équivalents. N'étant pas soumis à cette condition, le champ A_λ dans L_3 ne peut pas se décomposer selon (10) en deux composantes de spin bien défini ([3]), car la relation (10) introduit automatiquement à A_λ la condition de Lorentz, qui ne lui a pourtant pas été posée. On ne peut donc pas préciser, au sein du champ A_λ, les spins qui ne peuvent pas s'expliciter ([3]).

Nous pensons finalement qu'une invariance de jauge non triviale au point de vue physique devrait être celle qui, assurée par une interaction physique, est en principe valable pour une jauge arbitraire et quelconque; on ne comprendrait pas pourquoi elle doit se limiter à une certaine fonction particulière, alors qu'à l'origine elle est tout à fait arbitraire dans ψ. On remarque à ce sujet que la jauge restreinte de Lorentz pour l'invariance de L_1, conséquence de la condition de Lorentz, n'est pas une condition fondamentale, car L_1 est en réalité équivalent à L_2; d'autre part, dans L_3, A_λ n'est pas identifiable à un champ physique. Toutes nos considérations s'appliquent également à l'invariance de jauge isotopique et à celles associées aux autres groupes de Lie.

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) V. I. OGIEVETSKI et I. V. POLUBARINOV, *Zurn. Eksp. Teor. Fiz.*, 41, 1961, p. 247. (Traduction américaine : *Sov. Phys.-J. E. T. P.*, 14, 1962, p. 179.)

([2]) V. I. OGIEVETSKI et I. V. POLUBARINOV, *Nuovo Cimento* [10], 23, 1962, p. 173.

([3]) K. H. TZOU, *Ann. Physique* [13], 2, 1957, p. 778.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Potentiel et flux d'une distribution uniforme de charges sur une couche cylindrique mince et limitée.* Note (*) de M. **Jacques Gélard**, transmise par M. Léopold Escande.

Potentiel. — On se propose d'abord de calculer un développement, en série de fonctions sphériques, du potentiel d'un cylindre demi-infini uniformément chargé (*fig.* 1) dans les deux cas $r > a$ et $r < a$.

1° $r > a$. — On est alors conduit à considérer le système représenté par la figure 2 et constitué par un cylindre demi-infini de rayon a et de densité superficielle $+\sigma$ et un fil central de densité linéaire $-2\pi a\sigma$. Sur l'axe, dans la région $z > 0$, on peut prendre pour potentiel du système

$$\mathcal{V}(z, 0) = -\frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\left\{\operatorname{Log}\left[z+\sqrt{z^2+a^2}\right] - \operatorname{Log} 2z\right\}$$
$$= -\frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\operatorname{Log}\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{1+x}\right] \qquad \text{avec} \quad x = \frac{a^2}{z^2}$$

dont le développement limité pour $x < 1$ peut s'obtenir par le passage à la dérivée

$$\frac{\sigma a}{4\varepsilon_0 x}\left[\frac{1}{\sqrt{1+x}} - 1\right] = \frac{\sigma a}{4\varepsilon_0} C^n_{-\frac{1}{2}} x^{n-1}$$

puisque

$$(1+x)^{-\frac{1}{2}} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} C^n_{-\frac{1}{2}} x^n \qquad \text{avec} \quad C^n_{-\frac{1}{2}} = (-1)^n \frac{1.3\ldots(2n-1)}{2.4\ldots 2n}.$$

Par intégration, on obtient directement

$$\mathcal{V}(z, 0) = \frac{\sigma a}{4\varepsilon_0}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n} C^n_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{a}{z}\right)^{2n}.$$

D'où $\mathcal{V}(r, \theta)$ en tout point de la région extérieure au cylindre ([1])

$$(1) \qquad \mathcal{V}(r, \theta) = \frac{\sigma a}{4\varepsilon_0}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n} C^n_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{a}{r}\right)^{2n} P_{2n-1}(\cos\theta).$$

En superposant alors au potentiel ainsi obtenu, le potentiel créé par une demi-droite de densité linéaire $+2\pi a\sigma$ et coïncidant avec la précédente, nous obtenons le potentiel d'un cylindre demi-infini dans la région extérieure au cylindre (*fig.* 1)

$$(2) \qquad V_e(r, \theta) = -\frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\operatorname{Log} r(1+\cos\theta) + \mathcal{V}(r, \theta) \qquad [0 \leq \theta \leq \pi].$$

Pour la région intérieure au cylindre ($z < 0$, $R < a$), on superposera à un cylindre indéfini de densité $+\sigma$ un cylindre demi-infini symétrique du précédent et de densité $-\sigma$. D'où ([2])

$$(3) \qquad V_i(r, \theta) = -\frac{\sigma a}{\varepsilon_0}\operatorname{Log} a + \frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\operatorname{Log} r(1-\cos\theta) + \mathcal{V}(r, \theta).$$

Pour $z = 0$, on a

$$R \geq a, \qquad V = -\frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\,\mathrm{Log}\,R;$$

$$R \leq a, \qquad V = -\frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\,\mathrm{Log}\,a.$$

Pour un cylindre limité (*fig.* 3), on calculera le potentiel par superposition du potentiel de deux cylindres demi-infinis de densités respectives $+\sigma$ et $-\sigma$ décalés l'un par rapport à l'autre de la longueur $2\,l$. Toutefois, on peut reprendre le raisonnement précédent qui nous donne directement V à partir du potentiel d'un segment de droite uniformément chargé ([3])

$$V = \mathcal{V}(r_2, \theta_2) - \mathcal{V}(r_1, \theta_1) + \frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\,\mathrm{Log}\,\frac{r_1 + r_2 + 2l}{r_1 + r_2 - 2l}.$$

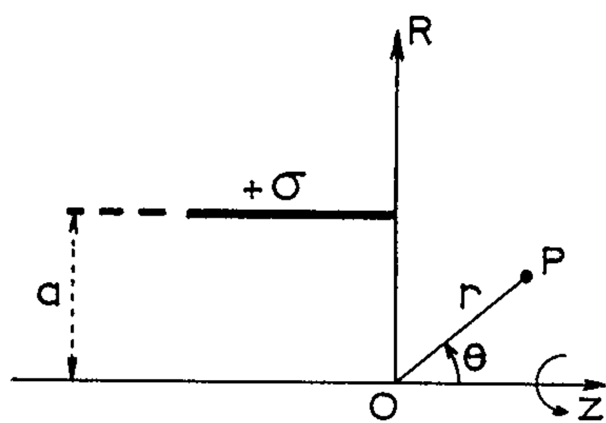


Fig. 1

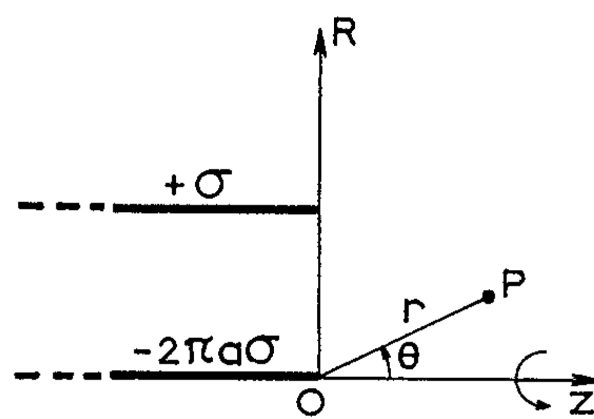


Fig. 2

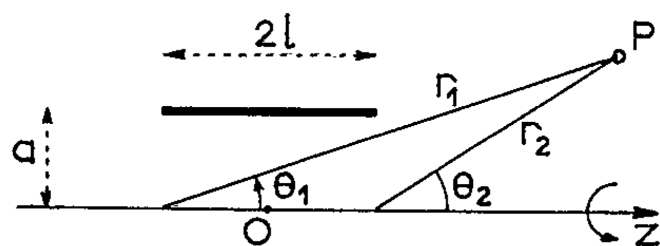


Fig. 3

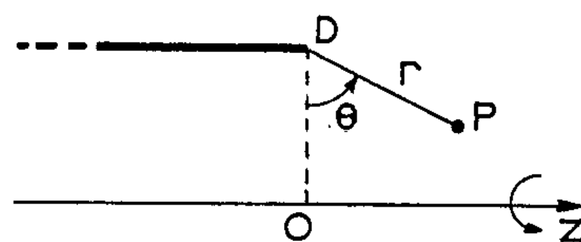


Fig. 4

2° $r < a$. — On a alors sur l'axe :

$$V(0, z) = -\frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\,\mathrm{Log}\left[u + \sqrt{u^2+1}\right] - \frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\,\mathrm{Log}\,a \qquad \text{avec} \quad u = \frac{z}{a}.$$

D'où l'on déduit par un calcul similaire au précédent :

$$V(r, \theta) = -\frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\,\mathrm{Log}\,a - \frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)}\,C^{n}_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{r}{a}\right)^{2n+1} P_{2n+1}(\cos\theta) \qquad \text{avec} \quad C^{0}_{-\frac{1}{2}} = 1.$$

3° *Développement limité de* V *au voisinage de* D (*fig.* 4). — Dans le cas des systèmes de révolution, les fonctions V et Φ sont liées par les relations

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right) = 2\pi R\,\frac{\partial V}{\partial R}; \qquad \frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{\Phi}{\varepsilon_0}\right) = -2\pi R\,\frac{\partial V}{\partial z}.$$

Aussi la connaissance du développement limité du flux au voisinage de l'extrémité du cylindre ([4]), ainsi que de potentiel dans les deux directions $\theta = 0$, $\theta = \pi$ nous permet de déterminer de proche en proche et de façon unique les termes de degré croissant dans le développement de V. D'où (θ variant de $-\pi/2$ à $3\pi/2$) :

$$\begin{aligned} V = &- \frac{\sigma a}{2\varepsilon_0}\operatorname{Log} a + \frac{\sigma a}{2\pi\varepsilon_0}\Bigg[\frac{r}{a}\left(\theta\cos\theta + \sin\theta\operatorname{Log}\frac{r}{8a}\right) - \frac{r}{a}\sin\theta \\ &+ \frac{r^2}{2a^2}\cos\theta\left(\theta\cos\theta + \sin\theta\operatorname{Log}\frac{r}{8a}\right) + \frac{r^3}{3a^3}\cos^2\theta\left(\theta\cos\theta + \sin\theta\operatorname{Log}\frac{r}{8a}\right) \\ &- \frac{r^3}{48a^3}\sin\theta\operatorname{Log}\frac{r}{8a} - \frac{r^3}{72a^3}\sin\theta + \frac{r^4}{4a^4}\cos^3\theta\left(\theta\cos\theta + \sin\theta\operatorname{Log}\frac{r}{8a}\right) \\ &+ \frac{17}{144}\frac{r^3}{a^3}\sin\theta\cos^2\theta - \frac{r^4}{32a^4}\sin\theta\cos\theta\operatorname{Log}\frac{r}{8a} - \frac{r^4}{32a^4}\sin\theta\cos\theta + \frac{13}{96}\frac{r^4}{a^4}\sin\theta\cos^3\theta\Bigg]. \end{aligned}$$

Flux. — Nous limiterons notre étude au cas $r > a$.

De (1), (2) et (3) on déduit le flux dans les régions intérieure et extérieure (*fig.* 1) :

$$\Phi_e = \pi\sigma a r(1 - \cos\theta) + \mathcal{F}, \qquad \Phi_i = \pi\sigma a r(1 + \cos\theta) + \mathcal{F},$$

avec

$$\mathcal{F} = \frac{\pi\sigma a^2}{2}\sin\theta\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n(2n-1)}C^n_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{a}{r}\right)^{2n-1}P^1_{2n-1}(\cos\theta).$$

Remarque. — On déduirait aisément le potentiel (et le flux) d'un cylindre demi-infini de densité volumique uniforme par intégration des expressions précédentes.

A l'extérieur du cylindre :

$$V = \int_0^a V_e(a)\,da.$$

A l'intérieur :

$$V = \int_0^R V_e(a)\,da + \int_R^a V_i(a)\,da.$$

(*) Séance du 14 mai 1962.

([1]) *Voir* É. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953, p. 390.

([2]) *Ibid.*, p. 46, formule (37).

([3]) *Ibid.*, p. 50, formule (48).

([4]) J. Gélard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1216.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Détermination numérique des foyers en Optique électronique des systèmes magnétiques de révolution.* Note (*) de M[lle] **Renée Lapeyre**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Nous établissons des formules et nous donnons une méthode numérique permettant de déterminer la position des foyers, lorsqu'on intègre numériquement par la méthode classique de Runge-Kutta l'équation différentielle des trajectoires en Optique électronique des systèmes magnétiques de révolution.

Le calcul numérique des trajectoires en Optique électronique des systèmes magnétiques de révolution par la méthode classique de Runge-Kutta ([1]) donne à chaque pas la fonction et sa dérivée sous forme d'une table de leurs valeurs numériques. Nous proposons dans cette Note une méthode permettant de déterminer l'argument de cette table qui correspond au point de rencontre de la trajectoire avec l'axe.

1. *Interpolation dans les formules de Runge-Kutta.* — La méthode de Runge-Kutta est une méthode à pas séparés qui consiste à déterminer au point x_{n+1}, y_{n+1} et y'_{n+1} à partir des valeurs y_n et y'_n obtenues au point x_n en fonction de $(q - 1)$ valeurs intermédiaires x_{ni}, y_{ni} et y'_{ni} $(0 < i < q)$. On montre, d'autre part, que dans chaque intervalle partiel d'intégration $[x_n, x_{n+1}]$ il est possible de représenter la fonction et sa dérivée par deux polynomes dont les coefficients dépendent uniquement des valeurs calculées aux points x_n, x_{ni} et x_{n+1} avec une précision comparable à celle qui est obtenue pour y et y'_n. Établissons les expressions polynomiales auxquelles on est conduit lorsque les formules d'intégration numérique utilisées sont les formules de Nyström ([2]) en cherchant les fonctions $a(x)$, $b(x)$, $c(x)$ et $d(x)$ telles qu'on ait en tout point de $[x_n, x_{n+1}]$:

$$y(x) = y_n + \frac{x - x_n}{1} y'_n + a(x)\, y''_n + b(x)\, y''_{n1} + c(x)\, y''_{n2} + d(x)\, y''_{n3} + O(h^5).$$

On trouve, en remplaçant y''_n, y''_{n1}, y''_{n2}, y''_{n3} par leurs expressions approchées déduites des résultats intermédiaires qui ont permis d'établir les formules de Nyström :

$$y''_{n1} = y''_n + \frac{h}{2} y'''_n + \frac{h^2}{8} (y_n^{(4)} - \psi'_{y'} y'''_n),$$

$$y''_{n2} = y''_n + \frac{h}{2} y'''_n + \frac{h^2}{8} (y_n^{(4)} + \psi'_{y'_n} y'''_n),$$

$$y''_{n3} = y''_n + h y'''_n + \frac{h^2}{2} y_n^{(4)},$$

$$y'_i(x) = y_n + \frac{x - x_0}{1} y'_n + a(x) + b(x) + c(x) + d(x)\, y''_n + \frac{h}{2} b(x) + c(x) + 2\, d(x)\, y''_n$$
$$+ \frac{h^2}{8} b(x) + c(x) + 4\, d(x)\, y_n^{(4)} + \frac{h^2}{8} - b(x) + c(x)\, y'''_n y'_n.$$

Identifions le développement ainsi obtenu avec le développement limité en série de Taylor de la fonction $y(x)$ au voisinage du point x_n :

$$y(x) = y_n + \frac{x - x_0}{1} y'_n + \frac{(x - x_0)^2}{2} y''_n + \frac{(x - x_0)^3}{3} y'''_n + \ldots + \frac{(x - x_0)^n}{n} y_n^{(n)} + \ldots.$$

On en déduit le système de relations suivant :

$$\begin{aligned} &b(x) - c(x) = 0, \\ &b(x) + c(x) + 4\,d(x) = \frac{8(x - x_n)^4}{4h^2}, \\ &b(x) + c(x) + 2\,d(x) = \frac{2(x - x_n)^3}{3h}, \\ &a(x) + b(x) + c(x) + d(x) = \frac{(x - x_n)^2}{2} \end{aligned}$$

dont la solution est

$$\begin{aligned} &a(x) = \frac{(x - x_n)^2}{2} - \frac{(x - x_n)^3}{2h} + \frac{(x - x_n)^4}{6h^2}, \\ &b(x) = \frac{(x - x_n)^3}{3h} - \frac{(x - x_n)^4}{6h^2}, \\ &c(x) = b(x), \\ &d(x) = -\frac{(x - x_n)^3}{6h} + \frac{(x - x_n)^4}{6h^2}. \end{aligned}$$

Il en résulte :

$$(1) \quad y_n(x) = y_n + (x - x_n)\,y'_n + \frac{(x - x_n)^2}{2} y''_n + \frac{(x - x_n)^3}{6h} - 3y''_n + 2(y''_{n1} + y''_{n2}) - y''_{n3}$$
$$+ \frac{(x - x_n)^4}{6h^2} y''_n - (y''_{n1} + y''_{n2}) + y''_{n3}.$$

On aurait, de la même manière, dans le cas de la dérivée :

$$(2) \quad y'_n(x) = y'_n + (x - x_n)\,y''_n + \frac{(x - x_n)^2}{2h} - 3y''_n + 2(y''_{n1} + y''_{n2}) - y''_{n3}$$
$$+ \frac{2(x - x_n)^3}{3h^2} y''_n - (y''_{n1} + y''_{n2}) + y''_{n3}.$$

Les formules (1) et (2) permettent de représenter $y_n(x)$ et $y'_n(x)$ dans $[x_n, x_{n+1}]$ avec une précision d'ordre cinq en h pour la fonction et d'ordre quatre en h pour la dérivée.

2. *Détermination numérique du point d'intersection de la trajectoire avec l'axe.* — Remplaçons préalablement l'équation de la trajectoire par son expression approchée (1) et cherchons la solution de (1) dans $[x_n, x_{n+1}]$. Il existe de nombreuses méthodes permettant de résoudre numériquement une telle équation; parmi celles-ci nous proposons d'appliquer alternativement la méthode des parties proportionnelles et la méthode de la tangente, ce qui donne successivement :

$$X_0 = x_n + \frac{h y_n}{y_{n+1} - y_n}, \qquad X_1 = X_0 - \frac{y(X_0)}{y'(X_0)}, \qquad \ldots.$$

Soit X_i la solution ainsi obtenue. Appelons X l'abscisse du point d'intersection de la trajectoire avec l'axe; on vérifie aisément que X satisfait simultanément, quelle que soit la trajectoire envisagée :

$$y(X) = 0 \quad \text{et} \quad y''(X) = 0.$$

On aura une bonne approximation des résultats en vérifiant que $y''(X_i) = 0$.

3. *Résultats numériques.* — Nous avons appliqué la méthode proposée à la recherche de X_i dans le cas des trajectoires paraxiales lorsque la lentille magnétique étudiée est une spire circulaire de rayon a :

$$y'' + \frac{eB_0^2 a^2}{8mV} \frac{1}{(1+x^2)^{-\frac{3}{2}}} = 0.$$

Les résultats numériques obtenus pour les deux types de conditions initiales suivants :

$$\text{Trajectoire I : } x_0 = -a, \quad y_0 = +\frac{3}{4}a, \quad y'_0 = 0;$$

$$\text{Trajectoire II : } x_0 = -a, \quad y_0 = +\frac{1}{2}a, \quad y'_0 = 0$$

sont présentés dans le tableau ci-après :

	Trajectoire I.	Trajectoire II.
X_0	1,096 202 154 8	1,096 202 154 8
$X_i = X_1 = X$	1,096 202 155 7	1,096 202 155 7

On vérifie bien que les différentes trajectoires envisagées coupent l'axe au même point.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 679.

(2) *The numerical treatment of differential Equations*, L. Collatz, Springer-Verlag, Berlin, 1959.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude de la relaxation d'atomes de rubidium sur des parois recouvertes d'enduits de silicones et de paraffines.* Note (*) de Mme **Marie-Anne Bouchiat** et M. **Jean Brossel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous décrivons ci-dessous quelques résultats de nos mesures du temps de relaxation longitudinal T_1 de la polarisation électronique moyenne $\langle S_z \rangle$ (prise sur l'ensemble des sous-niveaux de l'état fondamental) de la vapeur de rubidium orientée par pompage optique. La méthode expérimentale a été décrite dans une Note antérieure [1]. Les cellules sphériques, de 6 cm de diamètre, contiennent un isotope pur (^{87}Rb à 98,2 % ou ^{85}Rb à 99,6 %). Le dépôt métallique, de l'ordre de 0,5 mg, est déposé dans un queusot qui communique avec la cellule par un capillaire de 1 mm de diamètre et 15 mm de long. Nous opérons à température ordinaire (20°) en l'absence de gaz tampon. Nous avons vérifié que dans ces conditions ni les collisions d'échange entre atomes identiques ni celles entre atomes d'isotopes différents n'influent sur la valeur de T_1. Lorsque les parois de verre de la cellule ne sont pas recouvertes d'enduits protecteurs, on ne peut pas observer de signal. Les enduits dont nous décrivons ci-dessous les propriétés sont de deux sortes : enduits « siliconés » (faits à partir de diméthyldichlorosilane) et enduits de paraffines diverses — eicosane ($C_{20}H_{42}$), dotriacontane ($C_{32}H_{66}$), « paraflint » (mélange de carbures saturés fondant vers 105°C) et polythène — évaporées sous vide.

Dans les expériences analysées ici, la relaxation *se produit sur la paroi :* En effet, le libre parcours moyen des atomes de rubidium est grand par rapport au diamètre de la cellule, et l'expérience nous montre que le temps de relaxation T_1 est *proportionnel au diamètre de la cellule.* Une autre conséquence de cette observation est que le temps de séjour τ_s de l'atome sur la paroi — qui est aussi la durée de l'interaction — est court par rapport au temps de vol $\tau_v(10^{-4}$ s) d'une paroi à l'autre. Le temps de corrélation de l'interaction τ_c est lui-même au plus égal à τ_s. Les valeurs obtenues pour T_1 et T_2 sont très longues par rapport à τ_v : des milliers de collisions se produisent sans que l'orientation du rubidium soit affectée; il s'agit donc de collisions faibles satisfaisant *à la condition de rétrécissement par le mouvement :* le calcul de la relaxation ne fera donc intervenir que la valeur des éléments de matrice de l'interaction et le temps de corrélation τ_c.

Deux écueils sont à éviter lors des mesures :

a. Contamination métallique de la paroi — qui peut raccourcir T_1 par des ordres de grandeur — lorsqu'un atome orienté de rubidium se condense il est remplacé dans la vapeur par un autre atome, l'orientation est perdue au cours du processus. Les contaminations se font lors du remplissage de la cellule; on les évite en distillant le rubidium dans un queusot réuni par un

capillaire à la cellule. Ce capillaire est bouché pendant la durée de la distillation. Les miroirs de rubidium déposés sur paraffine évoluent au cours du temps; les atomes de rubidium migrent et se rassemblent en globules de surface plus faible. On constate qu'au cours de périodes de plusieurs semaines, à la température ordinaire, le T_1 d'une cellule contaminée s'allonge jusqu'à une valeur limite.

b. Dégazage de la cellule : Ces gaz jouent le rôle d'un gaz tampon à très faible pression; la relaxation se produit toujours sur la paroi, mais le temps moyen entre collisions désorientantes est allongé. Nous éliminons cet effet en adjoignant un getter à la cellule. Un dégazage peut se produire lors du scellement de la cellule, ou par suite de réactions chimiques de l'enduit sur la vapeur de rubidium. Ces réactions ont des effets notables sur le comportement initial des cellules : une cellule non contaminée, enduite de paraflint, ne se remplit de vapeur de rubidium (à 20°C) que quelques heures après scellement, plusieurs jours sont nécessaires (à 35°C) pour une cellule enduite de polythène. Ces processus sont très accélérés à température élevée (60°C). Mais aussi longtemps qu'ils existent, les mesures de T_1 n'ont pas de sens.

Les précautions nécessaires étant prises contre les facteurs *a* et *b*, la dispersion des valeurs de T_1 que nous observons pour un enduit de type donné, est, d'une cellule à l'autre de $\pm$ 10 %. Nous avons obtenu les valeurs suivantes pour ^{87}Rb : eicosane, 0,27 s; dotriacontane, 0,27 s; paraflint, 0,24 s; polythène, 0,17 s; silicone, 0,17 s. Les valeurs extrêmes diffèrent de 40 % et les paraffines légères sont très voisines. Contrairement à ce que relate Franzen (2) T_1 ne croît pas quand la chaîne paraffinique s'allonge. La similitude des comportements précédents nous fait penser que pour tous ces enduits, la grandeur de l'interaction est la même. Le temps de séjour par contre (et τ_c) est lié à la polarisabilité des molécules de l'enduit et est sans doute un peu plus long pour les molécules les plus longues. Ceci est peut-être à l'origine de la variation de T_1 d'une paraffine à l'autre. Le cas du polythène est en outre affecté par l'existence de doubles liaisons (3) (produites lors de l'évaporation) dans certaines molécules de l'enduit. Les valeurs de T_1 *obtenues pour* ^{85}Rb *sont en moyenne deux fois plus longues* que les précédentes.

Ces résultats indiquent que l'interaction responsable de la relaxation de $\langle S_z \rangle$ au cours d'une collision sur la paroi est déterminée par l'élément commun à tous les enduits précédents, c'est-à-dire par l'atome d'hydrogène. Ces atomes sont engagés dans une liaison chimique qui bloque leur paramagnétisme électronique. En outre, on peut exclure la possibilité d'une liaison chimique entre l'atome alcalin et la paroi lors de la collision. Les moments magnétiques nucléaires des atomes d'hydrogène sont à l'origine d'un champ magnétique aléatoire sur la paroi qui est susceptible de provoquer la relaxation du spin de l'atome de rubidium (4). Une expérience décisive consiste à remplacer l'hydrogène par le deutérium (de moment trois fois plus petit) dans un enduit qui est d'autre part chimiquement identique.

La seule paraffine deutérée que nous avons pu nous procurer est un polythène qui nous a donné un T_1 de 1 s pour ^{87}Rb et 2 s pour ^{85}Rb, le facteur d'allongement est de 6 si l'on compare les polythènes deutérés et hydrogénés, et de 4 par rapport aux autres paraffines. Nous interprétons ces résultats par l'existence d'une interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques du rubidium et du proton (ou deuton) sur la paroi. Le calcul de cette interaction mène aux résultats suivants : $\langle S_z \rangle$ relaxe avec *une seule constante de temps* T_1 et pour un enduit donné, le rapport des T_1 des isotopes ^{85}Rb et ^{87}Rb est de 2,25, si τ_c satisfait à la condition $\Delta W \tau_c \gg 1$ (ΔW, intervalle hyperfin de ^{85}Rb). Nous rendons compte ainsi de deux caractères importants de nos observations. Enfin pour un isotope donné, T_1 doit être multiplié par 16 quand on passe d'un enduit hydrogéné à un enduit deutéré. Nous observons seulement un facteur compris entre 4 et 6. Cela indique qu'une deuxième interaction est présente (très importante pour les enduits deutérés). [C'est peut-être celle analysée par Berheim entre le spin de l'atome de rubidium et les courants électroniques résultant de la collision sur la paroi (5).] Nos formules donnent la variation de T_1 en fonction du champ magnétique. Les mesures indiquent que T_1 ne varie pas entre 0,6 et 70 gauss. Ceci, et la condition $\Delta W \tau_c \gg 1$ laissent prévoir que $5.10^{-11}\,s < \tau_c < 3.10^{-9}\,s$. Si l'on porte dans la formule théorique les valeurs observées de T_1 et une valeur de τ_c de 10^{-9} s, on trouve une distance moyenne d'approche de 1,7 Å au cours de l'interaction.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) M.-A. Bouchiat et J. Brossel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p.
(2) N. Franzen, *13th Annual Frequency Control Symposium*, May 1959.
(3) J. Lemmerich et W. Raith, *Naturwissenschaften*, 49, 1962, p. 127.
(4) H. M. Goldenberg, D. Kleppner et N. F. Ramsay, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 530.
(5) R. Bernheim, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 135.

(Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Résultats expérimentaux concernant le bruit dans les jonctions p-n fonctionnant à courant de génération.* Note (*) de MM. **Michel Savelli** et **Maurice Teboul**, transmise par M. Louis Néel.

On donne les résultats expérimentaux relatifs à l'étude du bruit de la jonction I-N 77 A dans un domaine de température où elle fonctionne à courant de génération. Ces résultats sont en accord avec les prévisions théoriques données précédemment et permettent d'interpréter le bruit basse fréquence comme provenant du processus de génération-recombinaison des porteurs sur les centres recombinants, à l'intérieur de la zone de transition.

1. Introduction. — Dans deux Notes précédentes [(1), (2)], nous avons donné les expressions générales des densités spectrales S_{i_n} et S_{i_p} des fluctuations des courants des porteurs, dues au processus de génération-recombinaison à l'intérieur de la zone de charge d'espace de diodes semi-conductrices; puis, dans le cas de l'approximation linéaire des bandes, nous avons pu calculer ces expressions. En particulier, cette composante

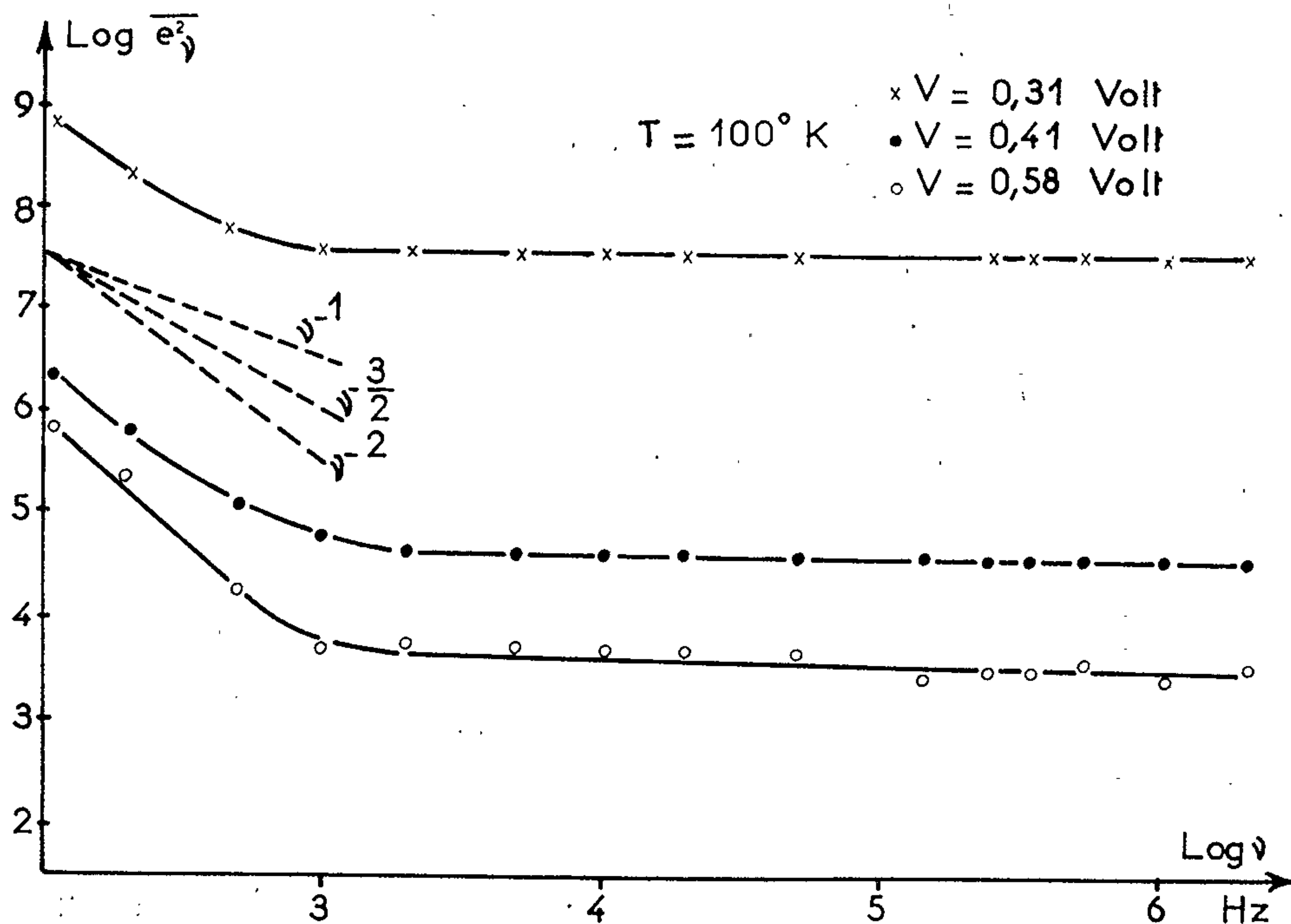


Fig. 1.

du bruit total est fortement décroissante avec la fréquence (loi en ν^{-2} ou $\nu^{-3/2}$); par suite, elle ne pourra être mise en évidence que dans la gamme des basses fréquences où elle restera supérieure au bruit « blanc » dû au processus de diffusion dans l'ensemble de la diode. Pour une fréquence donnée, la loi de variation en fonction de la tension V de polarisation est en $e^{qV/kT}$ pour les tensions directes faibles, et en $e^{qV/2kT}$ pour les

tensions directes importantes. Je donne ici les résultats expérimentaux concernant l'étude de la jonction *p-n* au germanium I-N 77 A de la Sylvania Electric.

2. Résultats expérimentaux. — On a d'abord vérifié que, pour des températures inférieures à 270°K, le courant, d'une part, est proportionnel à $e^{qV/kT}$, puis à $e^{qV/2kT}$ suivant les valeurs croissantes de la tension de polarisation directe V et, d'autre part, dépend de la tension inverse.

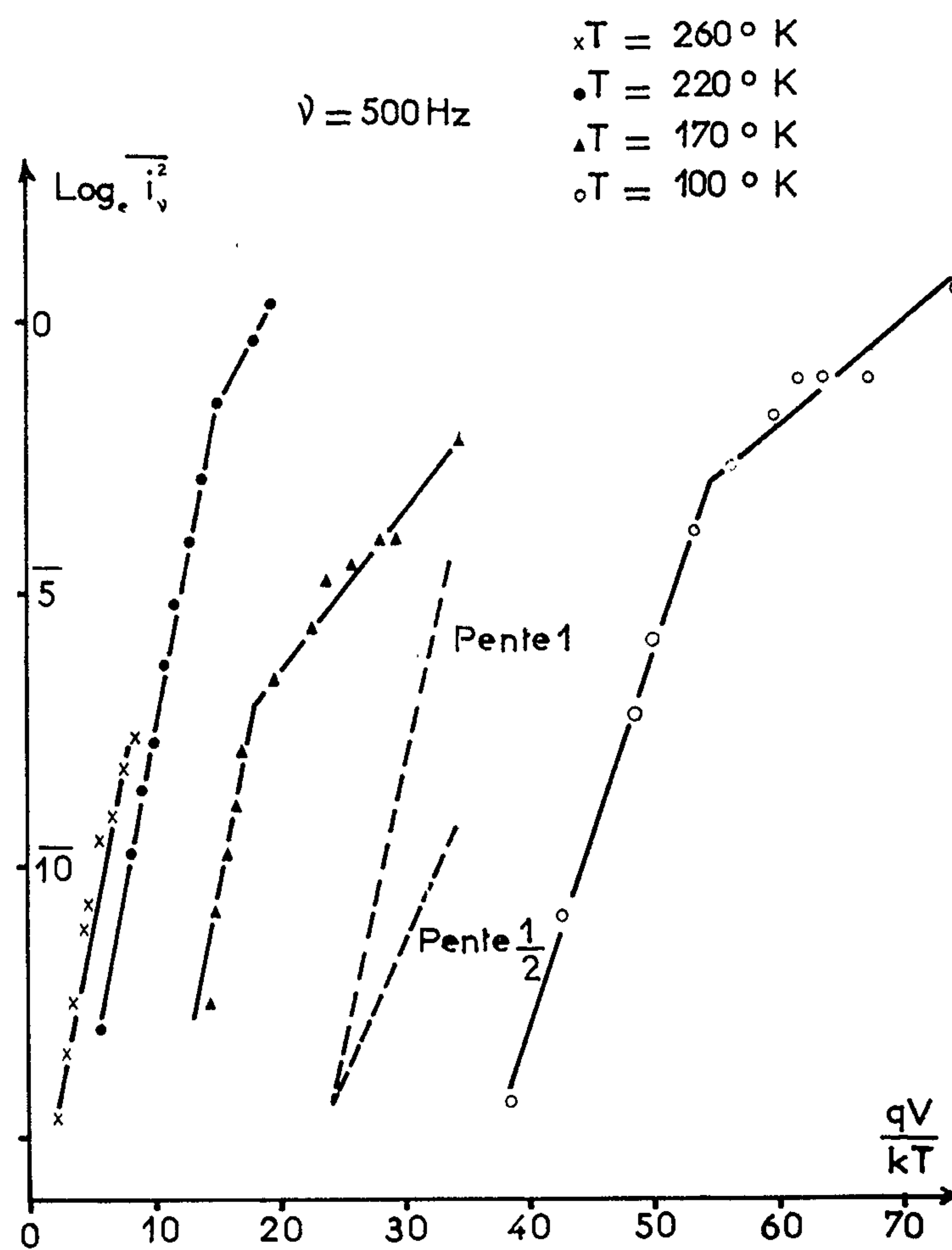


Fig. 2.

Ceci montre ([3]) que, dans ce domaine de température, la diode fonctionne à courant de génération. Puis, notre étude a porté sur les points suivants :

a. Spectres de fréquences. — La densité spectrale $\overline{e_\nu^2}$ des fluctuations de tension aux bornes de la jonction suit, tout d'abord, une loi de variation comprise entre $\nu^{-3/2}$ et ν^{-2} dans la partie basses fréquences du spectre, où la fonction $\overline{e_\nu^2}$ est fortement décroissante, et est ensuite constante pour les fréquences plus élevées (effet de grenaille). Le niveau du palier diminue lorsque V augmente. Sur la figure 1, on donne, par exemple, les spectres relatifs à T = 100°K et correspondant à V = 0,31, 0,41 et 0,58 V.

b. Étude du bruit à fréquence constante. — Nous avons choisi une fréquence fixe située dans la partie décroissante des spectres, soit $\nu_0 = 500$ Hz. Les mesures des caractéristiques courant-tension et celles de $\overline{e}^2_{\nu_0}$ en fonction du courant permettent de déduire la fonction $\overline{i}^2_{\nu_0} = \overline{e}^2_{\nu_0}/R^2_d$ (R_d est la résistance dynamique de la jonction, fonction de V) représentant la densité spectrale des fluctuations du courant traversant la diode. Sur la figure 2, nous avons porté $\log \overline{i}^2_{\nu_0}$ en fonction de qV/kT, pour les quatre températures $T = 260$, 220, 170 et 100°K et tracé les droites de pente 1 et 1/2, indiquant la proportionnalité éventuelle de $\overline{i}^2_{\nu_0}$ à $e^{qV/kT}$ ou à $e^{qV/2kT}$. On constate que, au moins dans le domaine des tensions directes inférieures à la hauteur de la barrière de la jonction à l'équilibre, la pente de $\log \overline{i}^2_{\nu_0}$ en fonction de qV/kT est, soit voisine de 1, soit comprise entre 1 et 1/2.

3. Interprétation. — Si l'on se reporte aux notations de (1), (2) et compte tenu des caractéristiques de la diode, on détermine le paramètre $v_1 \simeq 0{,}25$ V et pour $\nu_0 = 500$ Hz, on a certainement $2\pi\nu_0\tau \ll 1$ et $e^{q(V-v_1)/kT} \gg 2\pi\nu_0\tau$. Cette dernière inégalité n'est pas valable pour les faibles tensions directes et les températures les plus élevées. En se référant aux conclusions données dans (2), le bruit théorique $S_i(\nu)$ doit être proportionnel à $e^{qV/kT}$ pour ces températures et tendre, pour les températures les plus basses, à être proportionnel à $e^{qV/2kT}$; de plus, $S_i(\nu)$ doit varier en fonction de la fréquence suivant une loi $\nu^{-\alpha}$ avec $3/2 < \alpha < 2$.

Ces deux prévisions théoriques sont bien vérifiées expérimentalement. Par suite, il nous paraît logique d'identifier $S_i(\nu)$ avec $\overline{i}^2_{\nu_0}$, c'est-à-dire d'interpréter le bruit basses fréquences comme provenant du processus de génération-recombinaison sur les centres recombinants à l'intérieur de la zone de transition, bien entendu dans le domaine de températures où la conductibilité s'explique par le modèle à courant de génération.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(2) M. Savelli et M. Téboul, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3517.

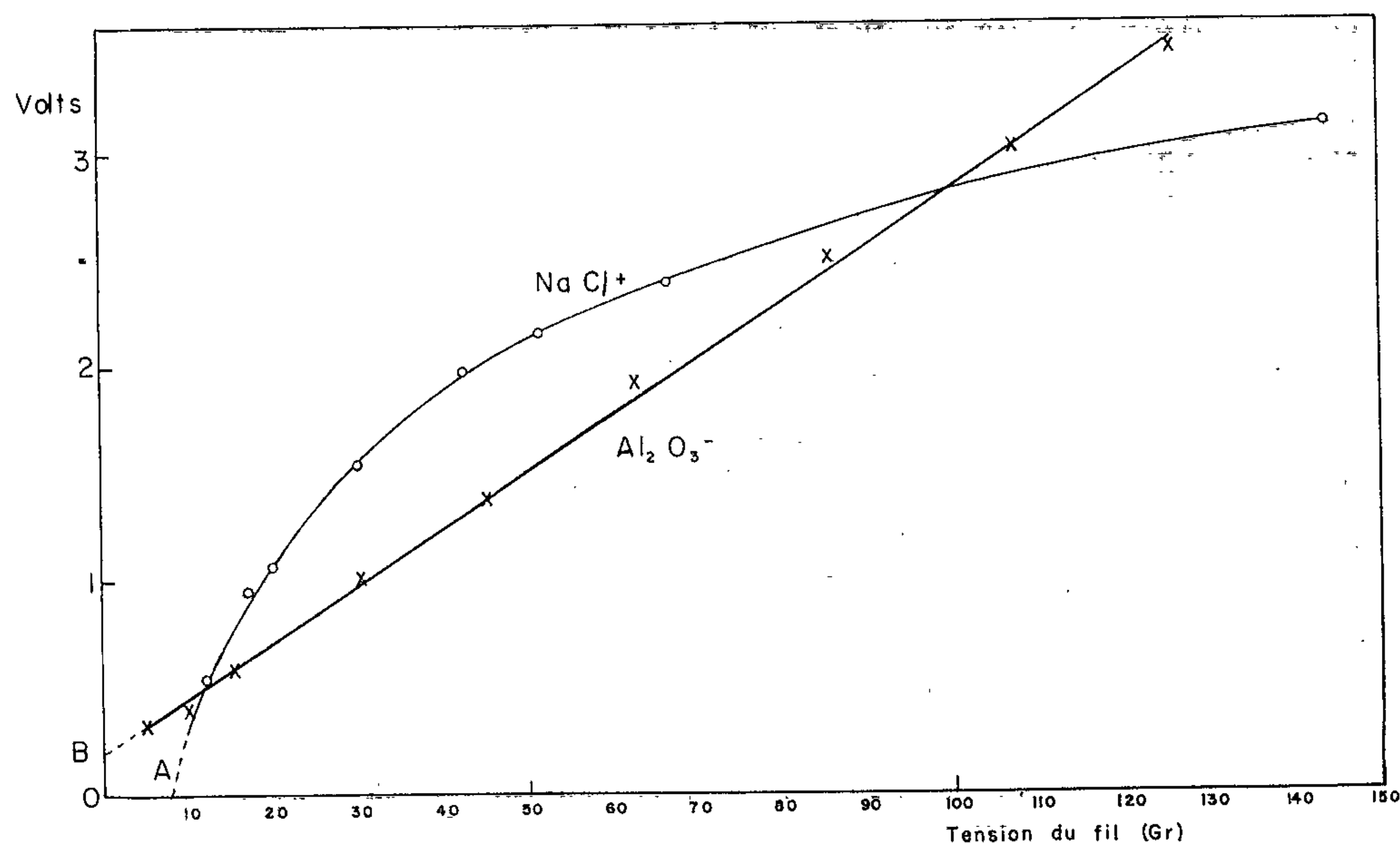
(2) M. Savelli et M. Téboul, *Comptes rendus*, 254, 1962, p, 3656.

(3) M. Bernard, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1958.

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE. — *Sur l'origine des charges acquises par les cristaux par frottement avec les métaux.* Note (*) de MM. **René Challande, Lawrence Hantel** et **Donald Montgomery**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs étudient les charges acquises par le chlorure de sodium et l'oxyde d'aluminium par frottement avec un métal et certains isolants. Ils interprètent les résultats en accord avec la structure de la matière.

Dans la présente Note, nous avons utilisé et adapté l'appareil qui nous avait permis d'étudier antérieurement le transfert de la charge d'un objet sur un autre, par frottement mutuel dans des conditions mécaniques et atmosphériques bien déterminées ([1]). Les travaux antérieurs portaient sur des polymères synthétiques. Actuellement notre étude s'étend aux cristaux organiques, notamment les oxydes métalliques et les halogénures



Différence de potentiel (proportionnelle à la charge transférée) produite par le frottement de fil de tantale contre les échantillons.

alcalins. Nous indiquons ci-dessous les premiers résultats obtenus avec des cristaux de Al_2O_3 et NaCl se déplaçant avec frottement contre différentes substances dans l'air à 25°C.

Avec une baguette cylindrique d'oxyde d'aluminium frottant un fil de tantale, les charges électriques augmentent avec l'accroissement de la force normale à la surface de contact des divers échantillons, légèrement moins que l'indique une loi de stricte proportionnalité. Avec le tantale la charge est faible et négative; elle est négligeable pour le cuivre. Avec le

nylon et le polyéthylène, elle est considérable, positive avec le premier, négative avec le second.

Nous pouvons expliquer le transfert électronique en considérant les électrons partagés en bandes à l'intérieur du métal; par contre à l'intérieur de l'isolant, les charges sont localisées sur les ions. Les ions Al^{+++} à la surface de l'isolant accepteraient quelques électrons provenant du tantale. On peut vérifier ce schéma par des expériences similaires avec une série d'oxydes, spécialement ceux des métaux de transition, pour contrôler si l'accord avec la structure électronique est possible.

Avec le chlorure de sodium contre le tantale, la charge est positive sur le sel. Bien qu'une explication similaire puisse être fournie, la forme de la relation entre la charge électrique et la force normale de frottement suggère un autre mécanisme. Donc nous concevons une explication différente basée sur l'effet Gyulai et Hartly (2).

Un cristal ionique, soumis à une pression, augmente sa conductibilité et un faible courant se manifeste même en l'absence de champ extérieur. En accord avec Fischbach et Nowick (3) nous, admettons la nécessité de la présence d'impuretés pour pouvoir observer l'effet Gyulai et Hartly. Le frottement doit se faire avec une pression suffisante pour créer des dislocations. Ceci est prouvé par l'absence de charge entre O et A sur la figure. Les ions impurs apportent avec eux une vacance de cation. Ces vacances peuvent s'associer en complexes, qui sont libérés à la faveur d'une dislocation.

L'extension de cette étude aux autres halogénures alcalins et oxydes métalliques montrera si cette explication peut être généralisée.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) D. J. MONTGOMERY, *Solid State Physics*, 9, 1959, p. 139.

(2) Z. GYULAI et D. HARTLY, *Z. Phys.*, 51, 1928, p. 378.

(3) D. B. FISCHBACH et A. S. NOWICK, *J. Phys. and Chem. Solids*, 5, 1958, p. 302.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal.*
C. N. R. S., Grenoble
et *Department of Physics and Astronomy,*
Michigan State University, East Lansing, U. S. A.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence du 2.6-diméthylnaphtalène pur dans l'hélium liquide.* Note (*) de M. **Marcel Bénarroche**, transmise par M. Auguste Rousset.

Plusieurs des raies de l'exciton quasi hydrogénoïde observées sur le spectre d'absorption du 2.6-diméthylnaphtalène servent d'origines à la fluorescence.

Cette Note fait suite à une étude récente [1] relative à l'absorption du 2.6-diméthylnaphtalène. J'y ai montré que la théorie de l'exciton quasi hydrogénoïde, étendue au cas des cristaux organiques [2], permet d'expliquer simplement le début du spectre d'absorption et que plusieurs raies excitoniques servent d'origines à la structure vibrationnelle.

Il en est de même en fluorescence. Deux raies d'exciton ($n = 7$ et $n = 5$) ainsi que six sous-niveaux [3] du niveau $n = 3$, servent d'origines au spectre de fluorescence. Ces raies (sauf peut-être 30 678 cm^{-1} qui a été entrevue) ne sont pas visibles sur le spectre de fluorescence : elles sont vraisemblablement réabsorbées par la substance. Ces différentes origines sont d'ailleurs loin d'avoir toutes la même importance. Ainsi, à elle seule, la raie 30 678 cm^{-1} sert d'origine pour 19 des 42 raies pointées et permet d'interpréter toutes les raies fortes du spectre. C'est sûrement ce qui explique que Zmerli [4], qui n'a pointé que 20 raies dans la partie du spectre que j'ai explorée, puisse se servir d'une seule origine : 30 472 cm^{-1} (fréquence que j'interprète comme étant 30 678-208).

Les fréquences vibrationnelles trouvées sont les suivantes : 208 (F), 325 (f), 528 (TF), 756 (TF), 962 (F), 1 176 (m), 1 378 (TF) et 1 483 (m) cm^{-1}. Elles sont égales à 1 cm^{-1} près, à une partie des fréquences Raman fournies par Luther et Reichel [5]. Entre ces fréquences et celles trouvées en absorption [1], on peut établir la correspondance suivante :

Absorption.	Fluorescence.	Absorption.	Fluorescence.
485	528	939	962
747	756	1169	1378

Le tableau ci-dessous analyse complètement le spectre observé à 4°K :

$\nu'_{obs.}$	Int.	Interprétation.		$\nu'_{calc.}$	$\Delta\nu'$.
31 170	–	Niveau excitonique $n = 7$	Origine	–	–
31 086	–	Niveau excitonique $n = 5$	»	–	–
30 898	–	Sous-niveau du niveau d'exciton $n = 3$ ($n_3 + 6,18$ cm^{-1})	»	–	–
30 825	–	Sous-niveau du niveau d'exciton $n = 3$ ($n_3 + 2,18$ cm^{-1})	»	–	–

$\nu'_{obs.}$	Int.	Interprétation.		$\nu'_{calc.}$	$\Delta\nu'$.
30 806	–	Sous-niveau du niveau d'exciton $n = 3$ ($n_3 + 18\ cm^{-1}$)	Origine	–	–
30 770	–	Sous-niveau du niveau d'exciton $n = 3$ ($n_3 - 18\ cm^{-1}$)	»	–	–
30 755	–	Sous-niveau du niveau d'exciton $n = 3$ ($n_3 - 2,18\ cm^{-1}$)	»	–	–
30 678	–	Sous-niveau du niveau d'exciton $n = 3$ ($n_3 - 6,18\ cm^{-1}$)	»	–	–
30 641	m	31 170-528		30 642	+1
30 595	mF	30 806-208		30 598	+3
30 572	f	30 898-325		30 573	+1
30 557	f	31 086-528		30 558	+1
30 498	mF	30 825-325		30 500	+2
30 469	FL	30 678-208		30 470	+1
30 447	m	30 770-325		30 445	–2
30 427	f	30 755-325		30 430	+3
30 387	ffL	30 806-2 208		30 390	+3
30 348	f	31 086-208-528		30 350	+2
30 146	mF	30 678-208-325		30 145	–1
30 114	m	31 170-2 528		30 114	0
30 064	ffL	30 806-2 208-325		30 065	+1
29 945	FFL	30 678-208-528		29 942	–3
29 714	FL	30 678-208-756		29 714	0
29 691	ff	30 770-325-756		29 689	–2
29 673	f	30 755-325-756		29 674	+1
29 633	mfL	30 806-2 208-756		29 634	+1
29 505	F	30 678-2 208-756		29 506	+1
29 481	f	30 770-208-325-756		29 481	0
29 463	ff	30 755-208-325-756		29 466	+3
29 416	F	30 678-208-2 528		29 414	–2
29 295	m	30 678-208-1 176		29 294	–1
29 257	mf	30 755-2 208-325-756		29 258	+1
29 211	ff	30 806-2 208-1 176		29 214	+3
29 186	mL	30 678-208-528-756		29 186	0
29 153	f	31 170-2 528-962		29 152	–1
29 143	f	30 755-208-2 325-756		29 141	–2
29 089	FFL	30 678-208-1 378		29 092	+3
29 068	f	30 770-325-1 378		29 067	–1
28 753	m	30 678-2 208-2 756		28 750	–3
28 562	F	30 678-208-528-1 378		28 564	+2
28 537	f	30 678-208-756-1 176		28 538	+1
28 461	f	30 678-208-528-1 483		28 459	–2
28 331	f	30 678-2 208-756-1 176		28 330	–1
28 295	f	30 755-325-756-1 378		28 296	+1
28 239	f	30 678-208-2 528-1 176		28 238	–1
28 120	mf	30 678-3 208-756-1 176		28 122	+2
28 021	fL	30 678-2 208-756-1 483		28 023	+2
27 776	fL	31 170-2 528-962-1 378		27 774	–2
27 706	mL	30 678-208-528-756-1 483		27 703	–3
27 603	mF	30 678-208-528-962-1 378		27 602	–1

On voit donc que les 42 raies pointées sont toutes expliquées, et que l'écart maximal entre les valeurs calculées et observées étant de $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, l'écart quadratique moyen entre ν' calculé et ν' observé est seulement de 1,85 cm^{-1}.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) M. BÉNARROCHE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1406.
(2) P. PESTEIL, *J. Chim. Phys.*, 59, 1961, p. 661.
(3) A. CIAIS et P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 849.
(4) A. ZMERLI et H. POULET, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1177.
(5) LUTHER et REICHEL, *Z. Physik. Chem.* (Leipzig), 195, 1950, p. 103.

(Laboratoire de Physique, P. C. B. 1, Faculté des Sciences, Marseille.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Hyperfragments produits par des mésons π^- de* 17 GeV/c *dans les noyaux de l'émulsion ionographique.* Note (*) de MM. **Germain Baumann**, **Henri Braun** et **Pierre Cüer**, transmise par M. Francis Perrin.

Les 44 premiers hyperfragments obtenus dans les interactions de mésons π^- de 17 GeV/c ont été analysés. Quelques événements rares ainsi qu'un hyperfragment de charge Z = 9 ont été trouvés. Un événement avec un bilan particulièrement élevé semble être dû à la liaison Σ^--fragment nucléaire.

Nous avons analysé une première tranche de 44 hyperfragments produits par des mésons π^- d'environ 17 GeV/c (1), dont 8 à décomposition mésique. Nous avons utilisé les méthodes classiques d'analyse déjà citées (2). Parmi les hyperfragments à décomposition mésique, un $^{6}_{\Lambda}\mathrm{He}$ ou $^{7}_{\Lambda}\mathrm{He}$ a été mis en évidence; ces hyperfragments sont très peu fréquents et peu connus dans la littérature (3).

	B_Λ (MeV).	α.	B_Λ (MeV).
$^{4}_{\Lambda}\mathrm{H} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + \pi^-$	1,9 ± 0,6	$^{\substack{7\\6}}_{\Lambda}\mathrm{He} \to {}^{\substack{7\\6}}_{3}\mathrm{Li} + \pi^-$	4,5 ± 0,7 ; 4,6 ± 0,7
$^{4}_{\Lambda}\mathrm{H} \to {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n + \pi^-$	1,8 ± 0,7	$^{8}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + \pi^-$	6,1 ± 0,5
$^{4}_{\Lambda}\mathrm{He} \to {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + \pi^-$	2,1 ± 0,6	$^{9}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + \pi^-$	7,3 ± 0,6
$^{4}_{\Lambda}\mathrm{He} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + \pi^-$	2,5 ± 0,5	$^{10}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + \pi^-$	7,3 ± 0,9

$^{5}_{\Lambda}\mathrm{He} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + 2\,{}^{1}_{0}n$

$^{\substack{7\\6\\5}}_{\Lambda}\mathrm{He} \to {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{\substack{3\\2\\1}}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{6}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{\substack{6\\5}}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{\substack{3\\2}}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{\substack{7\\6}}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{\substack{2\\1}}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{7}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{8}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{8}_{\Lambda}\mathrm{Li} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + 2\,{}^{1}_{0}n$

$^{7}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{7}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{8}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{9}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{9}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n$

$^{\substack{10\\9}}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{\substack{3\\2}}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$\left\{\begin{array}{l} ^{\substack{11\\10}}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{\substack{3\\2}}_{1}\mathrm{H} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n \\ \qquad\ \to {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n \end{array}\right.$

$\left\{\begin{array}{l} ^{\substack{11\\10}}_{\Lambda}\mathrm{Be} \to {}^{6}_{2}\mathrm{He} + {}^{\substack{4\\3}}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n \\ ^{\substack{14\\13}}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{6}_{2}\mathrm{He} + {}^{\substack{7\\6}}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{0}n \end{array}\right.$

$^{10}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n$

$^{11}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{11}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{\substack{12\\11\\10}}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{\substack{3\\2\\1}}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{12}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{12}_{\Lambda}\mathrm{B} \to {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{11}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{\substack{12\\11\\10}}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{\substack{3\\2\\1}}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{12}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{12}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + 2\,{}^{1}_{0}n$

$^{12}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{12}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{12}_{\Lambda}\mathrm{C} \to {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n$

$^{\substack{17\\16}}_{\Lambda}\mathrm{N} \to {}^{\substack{7\\6}}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

$^{20}_{\Lambda}\mathrm{F} \to {}^{8}_{3}\mathrm{Li} + {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n$

Afin d'estimer le rapport $R = W_1\,(\Lambda_0 n \to nn)/W_2\,(\Lambda_0 p \to np)$ des hyperfragments non mésiques, nous avons étudié les quantités de mouvement des protons et neutrons rapides, c'est-à-dire émis par le procédé de stimu-

lation à un seul nucléon (*fig.* 1). Nous avons pris pour seuil entre les nucléons dus à la stimulation et ceux dus à la fragmentation du noyau résiduel une quantité de mouvement de 200 MeV/c ([4]).

Le diagramme nous donne un rapport $R \sim 1,8$. Ce résultat ferait intervenir, pour l'interaction Λ_0-nucléon, un état virtuel intermédiaire Σ du Λ_0. La quantité de mouvement moyenne est plus élevée pour les neutrons que pour les protons, ce qui est en accord avec les résultats de Silverstein et al. ([5]).

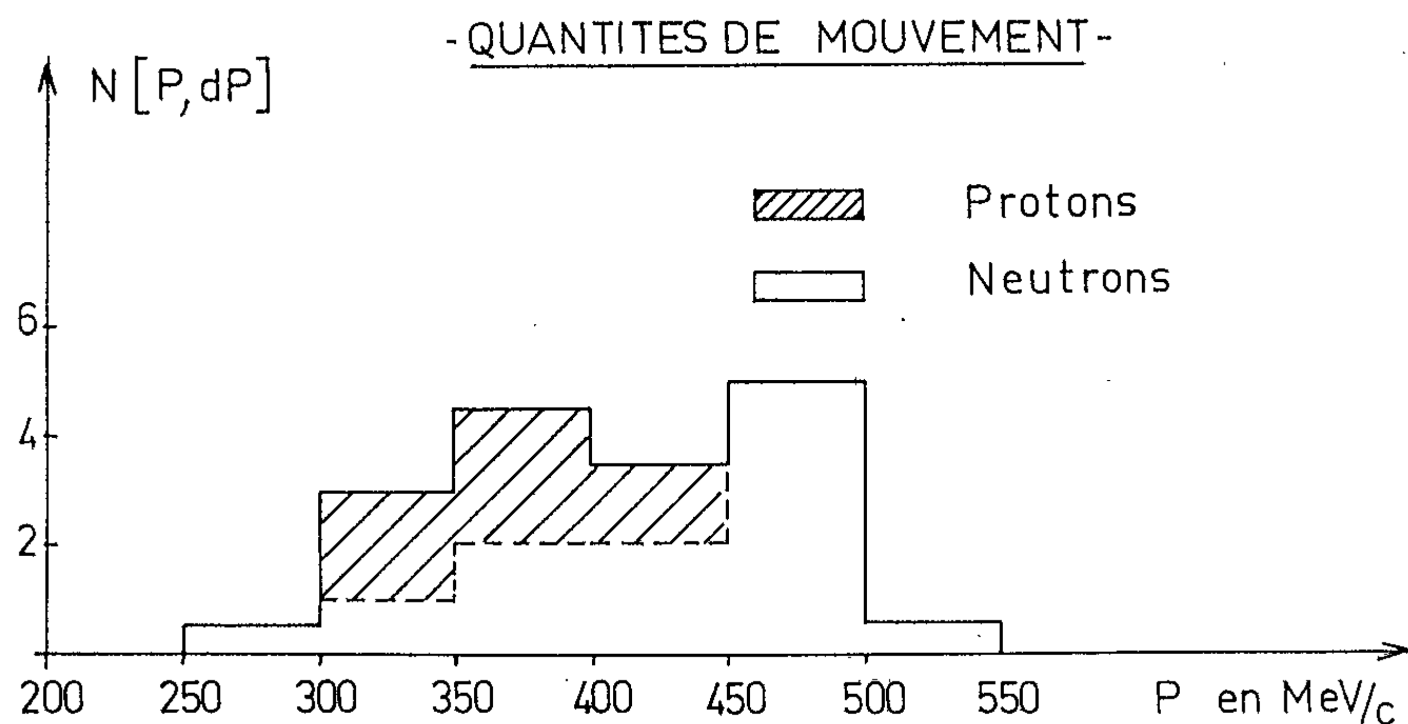


Fig. 1.

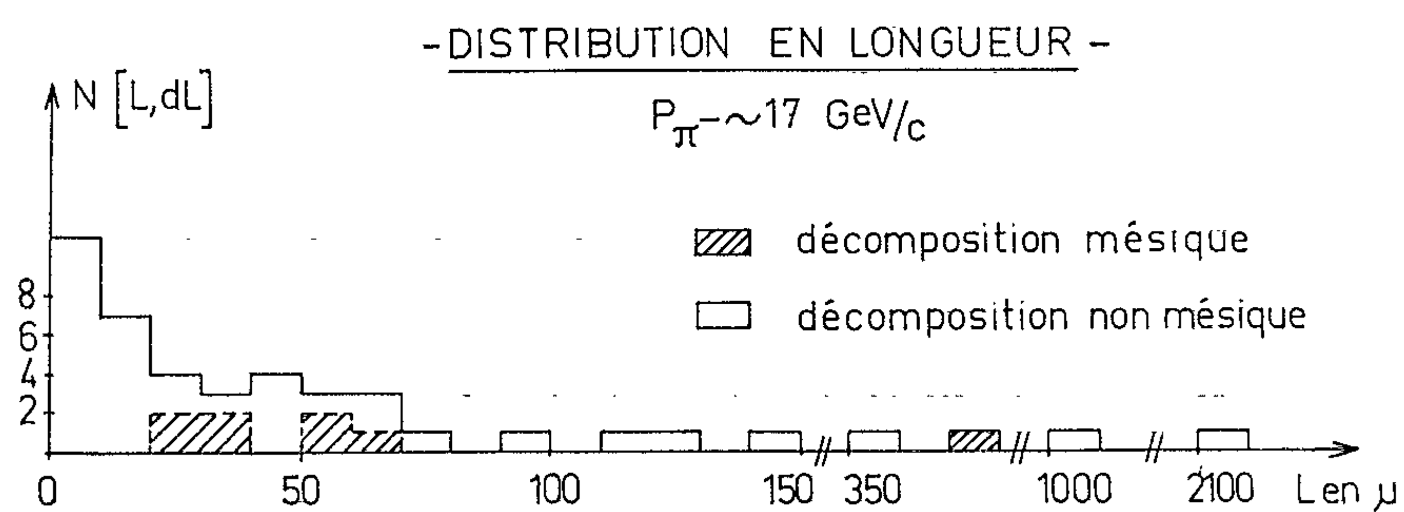


Fig. 2.

Mais ce résultat ne peut s'expliquer par une interaction du Λ_0 avec un seul nucléon, qui donnerait une quantité de mouvement moyenne identique pour les neutrons et les protons. Six hyperfragments à proton rapide possèdent également un neutron rapide. Dans six hyperfragments à proton rapide, le neutron est compris entre 15 et 30 MeV, donc ne provient probablement pas du procédé de stimulation.

Quatre hyperfragments possèdent deux neutrons rapides; et en admettant que, parmi les hyperfragments à un seul neutron, 10 % seraient dus à deux neutrons que le calcul n'a pu mettre en évidence, nous aurions six hyperfragments à deux neutrons, donc stimulés par un neutron. Le rap-

port R serait donc environ 1,0. Parmi les autres hyperfragments, il faudrait admettre qu'il y ait stimulation par plusieurs nucléons ou même des fragments de nucléons. Les distributions en longueur (*fig.* 2) et angulaire (*fig.* 3) ne donnent pas de différence appréciable avec l'émission

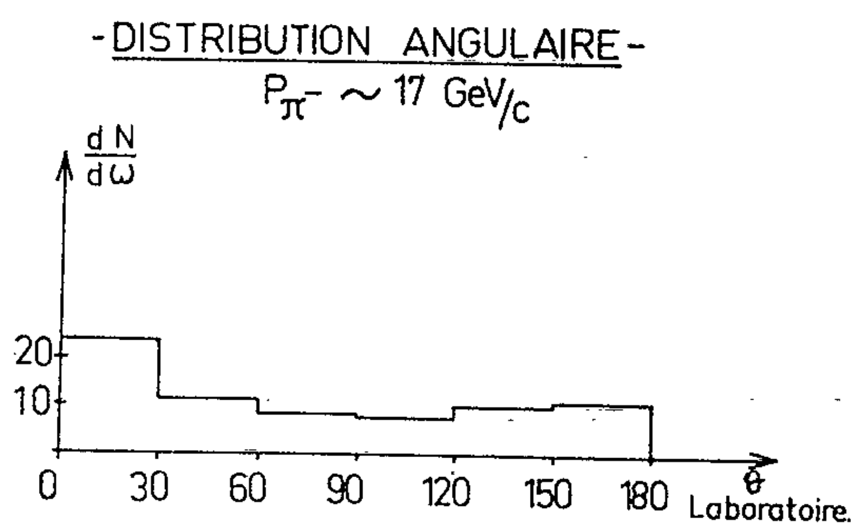


Fig. 3.

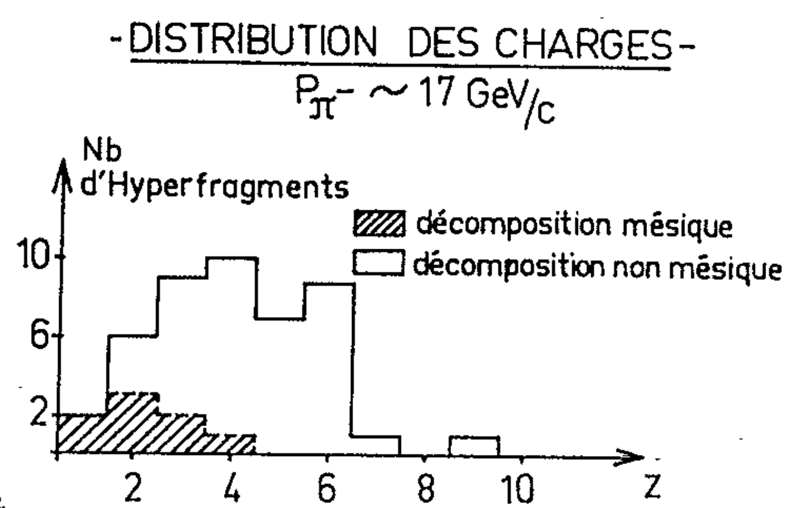
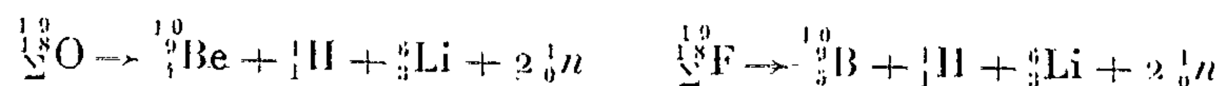


Fig. 4.

de fragments ordinaires ([6]). La distribution en charge (*fig.* 4) est semblable à celle obtenue pour les hyperfragments produits par des protons de 25 GeV/c ([2]). Signalons que c'est la première fois qu'un hyperfragment à charge $Z = 9$, a été observé, et que son énergie de liaison est $B_\Lambda = 15{,}5 \pm 5{,}2$. Un hyperfragment non mésique avec émission d'un fragment de lithium de 612 μ semble provenir de la liaison d'un hyperon Σ dans un noyau :



$${}^{19}_{\Sigma 8}\mathrm{O} \to {}^{10}_{4}\mathrm{Be} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + 2\,{}^{1}_{0}n \qquad {}^{19}_{\Sigma 8}\mathrm{F} \to {}^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + 2\,{}^{1}_{0}n$$

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) Empilement groupé, exposé au C.E.R.N. grâce à la collaboration de MM. Combe et Lock.

(2) G. BAUMANN et al., *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1608.

(3) J. SACTON, *Thèse*, Bruxelles, 1961; J. PNIEWSKY et al., *Polish Academy of Sciences*, 1962.

(4) F. FERRARI et al., *Nuovo Cimento*, 7, 1958, p. 320.

(5) E. M. SILVERSTEIN, *Supplemento Nuovo Cimento*, 10, 1958, p. 41.

(6) G. BAUMANN et al., *J. Phys. Rad.*, 1962.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Ralentissement des particules α du thorium C et du thorium C′ par des écrans d'or.* Note (*) de Mme **Jeannine Blandin-Vial**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié le ralentissement des particules α du ThC et du ThC′ par des écrans très minces d'or. Nous avons utilisé les valeurs trouvées pour calculer le potentiel moyen d'ionisation I de l'or et comparer cette valeur avec celles déduites des travaux des différents auteurs.

Dans un travail précédent ([1]) nous avons décrit la méthode que nous avons employée pour l'étude du ralentissement des particules α du ThC ($T_0 = 6\,050,6$ keV) et du ThC′ ($T_0 = 8\,885,4$ keV) par des écrans métalliques très minces. Nous donnons ici les résultats relatifs aux écrans d'or (masse superficielle de 62 μg/cm² à 9,4 mg/cm²) préparés par évaporation thermique sous vide ([2]), pour chacun de ces groupes de particules. Nos résultats sont plus précis pour le ThC′ qui est monocinétique que pour le ThC car nous avons ici un doublet et nous devons décomposer les courbes ralenties pour séparer les deux raies en admettant que la forme de α_1 est sensiblement la même que celle de la raie α_2 située à environ 288 keV du doublet.

Ralentissement des particules α par des écrans d'or.

	$T_0 = 8\,885,4$ keV.			$T_0 = 6\,050,6$ keV.		
Δx (μg/cm²).	$\Delta T = T_0 - T$ (keV).	$\frac{\Delta T}{\Delta x}$ [keV/(mg/cm²)].	I (eV).	$\Delta T = T_0 - T$ (keV).	$\frac{\Delta T}{\Delta x}$ [keV/(mg/cm²)].	I (eV).
62	11	177	890	12,5	201	884
88	16	181	858	18	204	867
380	69	179	873	78	205	861
510	95	180	865	104	204	867
2 050	372	180	865	416	203	872
2 470	448	181	858	494	202	878
2 570	459	179	873	515	202	878
3 790	717	188	884	791	209	851
5 300	1 001	189	869	1 105	210	856
7 250	1 375	190	865	–	–	–
9 400	1 864	198	857	–	–	–

Dans le tableau nous avons inclu : la masse superficielle des écrans, la perte moyenne d'énergie des particules α lors de leur traversée, le pouvoir de ralentissement et la valeur du potentiel d'ionisation moyen de l'or relatifs à chaque écran. Pour calculer ce dernier nous avons employé, soit la formule de Bethe ([3])

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} = -\frac{4\pi e^4 z^2}{mv^2} N Z \operatorname{Log} \frac{2mv^2}{I}$$

pour les écrans très minces, soit la formule qu'on en déduit par intégration en prenant comme variable indépendante T :

$$x_{12} = -\frac{MI^2}{32\pi e^4 z^2 NZm}\left[E\left(2\log\frac{4m}{M}\frac{T_2}{I}\right) - E\left(\log\frac{4m}{M}\frac{T_1}{I}\right)\right],$$

où nous calculons I par itération à l'aide des tables d'exponentielles intégrales (4) avec :

ΔT, énergie cinétique transférée lors de la traversée d'une tranche de matière Δx;

Δx, faible épaisseur de matière traversée;

e, charge de l'électron;

m, masse de l'électron au repos;

z, charge de la particule;

Z, nombre atomique de l'écran;

N, nombre d'atomes par centimètre cube de l'écran;

v, vitesse de la particule;

I, potentiel moyen d'ionisation de l'écran;

x_{12}, épaisseur de l'écran;

T_1, énergie cinétique initiale de la particule;

T_2, énergie cinétique de la particule après traversée de l'écran;

E (A), exponentielle intégrale de A.

Nous prendrons pour potentiel d'ionisation moyen I de l'or, la moyenne pondérée des valeurs trouvées, soit 868 eV.

Cette valeur est en très bon accord avec celle de S. Rosenblum (5) obtenue avec des particules d'énergie identique et la méthode de déviation magnétique directe. En effet, en calculant I d'après ses résultats, avec la méthode employée ici nous trouvons I = 850 eV. De même, en calculant cette même valeur à partir des résultats de Gérardin et al. (6) obtenus avec des particules α de 14,6 MeV, nous trouvons 866 eV; ce sont les seuls travaux faits à partir de particules α.

La formule de Bethe néglige un certain nombre d'effets dont nous avons essayé de tenir compte :

— effets dus à l'influence des valeurs relatives de l'énergie cinétique des particules α et de l'énergie de liaison des électrons des couches atomiques internes [formules de Walske (7)];

— effets relativistes (peu importants à cause de la faible énergie des particules α [β (1/10)] (8);

— et effets dus à la polarisation (nécessaire malgré la faible énergie de nos particules à cause de la nature métallique de l'écran) (9).

Avec ces corrections nous avons comme potentiel moyen d'ionisation de l'or I = 738 eV.

Cette valeur peut être comparée à celle obtenue par d'autres auteurs avec des protons de différentes énergies. Warshaw (10) avec des protons

de 500 à 600 keV donne une valeur très concordante 780 eV avec la correction pour la couche K seule, et avec la même correction seulement nous trouvons 784 eV. Les données de Green, Cooper et Harris ([11]) obtenues à partir de protons de 1 MeV nous ont permis de calculer une valeur de I voisine de 780 eV. En calculant I d'après les données de Sachs et Richardson ([12]) pour des expériences faites avec des protons de 18 MeV nous trouvons environ 1 000 eV. D'après les données de Burkig et Mackenzie ([13]) travaillant avec des protons de 19,8 MeV nous obtenons 951 eV. De même, avec celles de Sonett et Mackenzie ([14]) avec des protons de 20,6 MeV nous avons 793 eV, mais ces mesures sont moins précises car ce sont des mesures relatives faites à partir de protons déjà très ralentis par un bloc de cuivre.

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) J. Blandin-Vial, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 568.
([2]) P. Prugne, J. Blandin-Vial, A. Godin, G. Lechauguette et P. Léger, *J. Phys. Rad.*, 16, 1956, p. 730.
([3]) H. A. Bethe, *Ann. Physik*, 2, 1930, p. 325.
([4]) S. E. Jahnke, F. Edme et F. Lösch, *Tafeln Hörerer funktionen*, Teubner, Stuttgart, 1960.
([5]) S. Rosenblum, *Ann. Phys.*, 10, 1928, p. 408.
([6]) C. Gérardin, R. Bilwes et D. Magnac-Valette, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 62.
([7]) M. C. Walske, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1283; 101, 1956, p. 940.
([8]) H. A. Bethe, *Z. Physik*, 76, 1932, p. 293.
([9]) A. Bohr, *Danske Mat. Fys. Medd.*, 24, n° 19, 1948.
([10]) S. D. Warshaw, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1759.
([11]) D. N. Green, J. W. Cooper et J. C. Harris, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 466.
([12]) D. C. Sachs et J. R. Richardson, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1163.
([13]) V. C. Burkig et K. R. Mackenzie, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 848.
([14]) C. P. Sonett et K. R. Mackenzie, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 734.

(*Laboratoire de l'Aimant-Permanent du Centre National de la Recherche Scientifique, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectre des électrons de conversion interne de la désintégration* $^{161}Tb \rightarrow {}^{161}Dy$. Note (*) de Mlle **Andrée Juillard** et M. **Claude Boublil**, transmise par M. Louis Néel.

Étude des électrons de conversion interne du ^{161}Dy au spectromètre β à double focalisation, sans fer, en vue de confirmer l'existence, l'énergie et la nature des transitions γ associées. Les résultats obtenus pour les transitions de 57,10 et 74,55 keV sont en accord avec le modèle théorique calculé par Bès (1).

Les sources de ^{161}Tb d'activité spécifique suffisante ont été obtenues en irradiant 3 mg d'oxyde de gadolinium isotopiquement enrichi en ^{160}Gd (Oak-Ridge) pendant deux semaines au réacteur *Mélusine*, au flux de 3.10^{13} neutrons/cm²/s. Le ^{161}Tb fourni à partir du ^{161}Gd de période 3,7 mn, est séparé du gadolinium par chromatographie sur une colonne de Dowex 50. L'élution est effectuée à l'acide α-hydroxyisobutyrique (5). Une extraction à la thénoyltrifluoroacétone (TTA) suivie d'une réextraction à l'acide nitrique 0,5 N, permettent d'obtenir le nitrate de terbium qui, par évaporation dans le vide, fournit les sources minces de ^{161}Tb.

Le spectre des électrons de conversion est représenté sur la figure 1.

Résultats principaux et discussion. — *Transition de* 25,60 keV. — Le rapport $L_I/L_{II}/L_{III}$ expérimental valant 1/0,625/0,975, correspond à une transition de type E_1 presque pur. Pour ajuster les rapports L_{II}/L_I et L_{III}/L_I sur les valeurs théoriques du tableau I il faut introduire une faible proportion M_2, de l'ordre de 10^{-4}.

Tableau I.

	Type E_1.		Type M_2.	
	Valeurs de Rose (7).	Valeurs de Sliv (8).	(7).	(8).
$L_I/L_{II}/L_{III}$	1/0,690/1,179	1/0,708/1,097	1/0,065/0,534	1/0,068/0,513

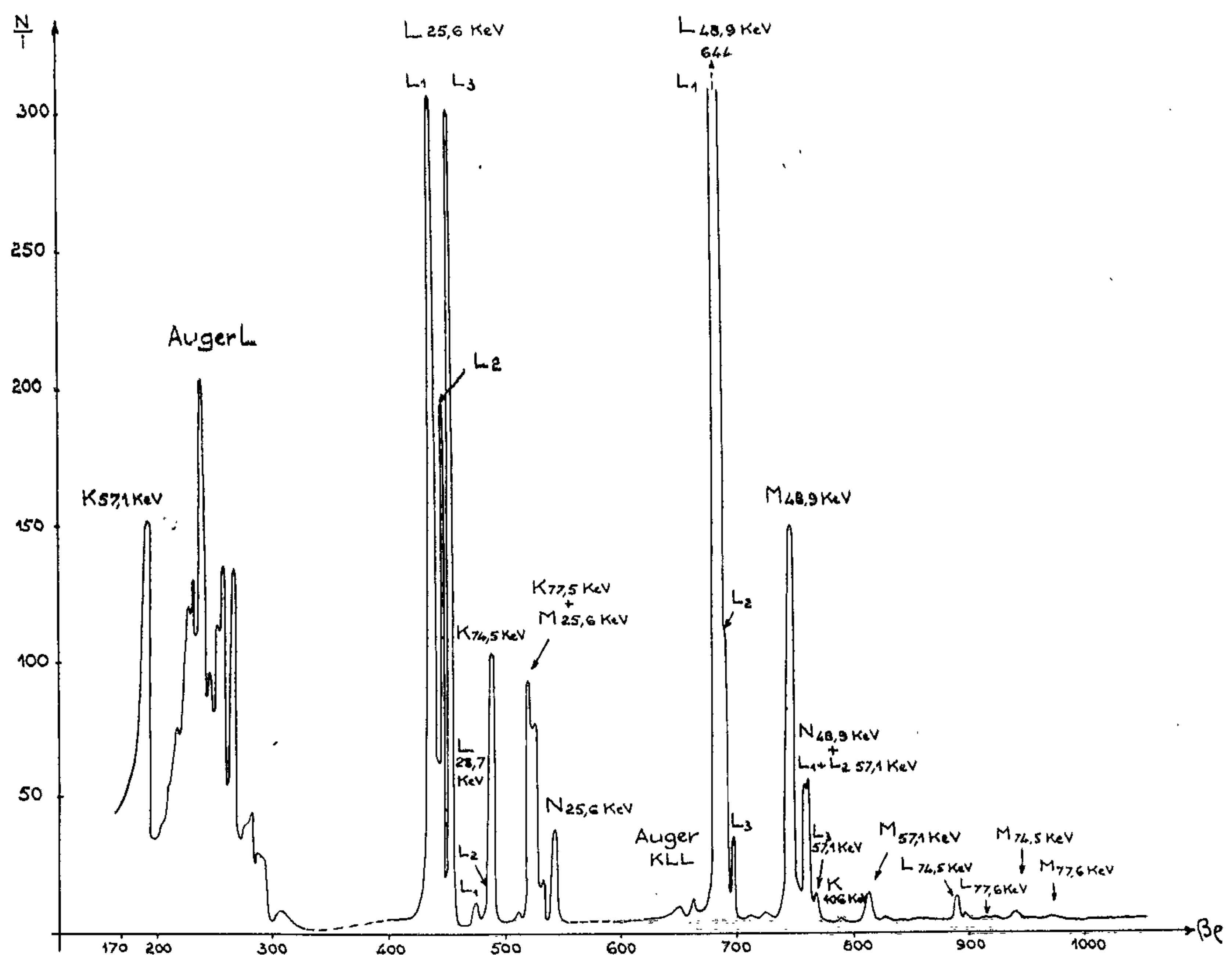
Transition de 48,90 keV. — La comparaison des rapports expérimentaux et théoriques est faite dans le tableau II. La transition est de type M_1 presque pur avec une proportion E_2 de $(3,50 \pm 0,08).10^{-3}$.

Tableau II.

Rapport.	Valeur expérimentale.	Valeur théorique (7). Type M_1.	Type E_2.
$L_I/L_{II}/L_{III}$	1/0,162/0,057	1/0,085/0,017	1/31,7/36,3
$(L_I+L_{II})/L_{III}$ .. .	20,0	63,8	0,900

Transition de 57,10 keV. — L'emploi d'une fenêtre mince de compteur Geiger-Müller permet d'enregistrer la raie de conversion K située à 3,3 keV.

Les raies L_I et L_{II} sont superposées aux raies N de la transition de 48,90 keV. Pour évaluer leur importance nous avons comparé aux transitions de 69,8 et 103,4 keV du ^{153}Eu mesurées en conversion interne avec le même spectromètre ([6]). La comparaison est justifiée par le fait que ces deux transitions, comme celle de 48,90 keV du ^{161}Dy, sont de type M_1 presque pur avec une très faible proportion E_2. Il est ainsi possible de déduire l'importance du groupe $L_I + L_{II}$ du γ de 57,10 keV. On dispose alors des rapports K/L, $(L_I + L_{II})/L_{III}$, K/L_{III}, mais la surface de la raie K peut



être entachée d'une erreur non négligeable à cause de sa très faible énergie. Cependant on peut exclure l'hypothèse d'un mélange $E_1 + M_2$. Au contraire, un mélange $M_1 + E_2$, avec une proportion de 3 à 4 % de E_2, est compatible avec les rapports expérimentaux.

Transition de 74,55 keV. — La détermination du rapport K/L est gênée par la présence des raies L_{II} et L_{III} de la transition de 28,7 keV. La valeur expérimentale K/L = 5,76 pourrait être obtenue par mélange $E_1 + M_2$ ou $M_1 + E_2$, mais cette dernière hypothèse ne permettrait pas de retrouver les valeurs expérimentales : $(L_I + L_{II})/L_{III} = 3{,}49$ (théorique E_1 : 3,48) et $L_I/L_{II}/L_{III} = 1/0{,}35/0{,}38$ (théorique E_1 : 1/0,29/0,37). Il s'agit donc d'une transition de type E_1 presque pur.

Une étude du spectre β complexe du ^{161}Tb est en cours. Cependant, le rapport du nombre des transitions de 48,90 keV à celui des transitions de 25,60 keV vaut 0,947 avec les mélanges estimés ci-dessus, ce qui confirme la présence d'un premier niveau à 25,60 keV au-dessus du fondamental [(2), (4)]. Les natures des transitions de 25,60, 48,90 et 74,55 keV s'accordent par ailleurs avec l'hypothèse de trois niveaux intrinsèques du modèle de la particule indépendante, sur lesquels il est possible de construire les niveaux de rotation indiqués par Bès (1).

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) R. D. Bès, *Nuclear Physics*, 6, 1958, p. 645.

(2) J. M. Cork, M. K. Brice, L. C. Schmid et R. G. Helmer, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 481.

(3) W. G. Smith, J. M. Hamilton, R. L. Robinson et L. M. Langer, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 1020.

(4) P. G. Hansen, O. Nathan, O. B. Nielsen et R. K. Sheline, *Nuclear Physics*, 6, 1958, p. 630.

(5) G. R. Choppin et R. J. Silva, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 3, 1956, p. 153.

(6) E. Monnand, *Thèse* 3e *cycle*, Lyon, 1960.

(7) M. E. Rose, *Internal conversion coefficients*, North-Holland Pub. Comp., Amsterdam, 1958.

(8) Sliv et Band, *N. P.-T. R.*, 217, 1958.

(*Faculté des Sciences* et *Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

MAGNÉTISME NUCLÉAIRE. — *Température de spin nucléaire et effet Overhauser dans les métaux.* Note (*) de M. **Anatole Abragam**, transmise par M. Francis Perrin.

On étend le calcul de la polarisation dynamique par effet Overhauser au cas des champs appliqués comparables au champ local et au cas où un champ de radiofréquence voisine de la fréquence de Larmor nucléaire est présent.

Le but de la présente Note est d'examiner, en s'appuyant sur l'hypothèse de température de spin nucléaire, les modifications qu'il faut apporter au calcul de la polarisation dynamique des noyaux par effet Overhauser dans les deux cas suivants :

1° champ statique comparable ou inférieur au champ local;

2° grand champ statique et fort champ de radiofréquence ω voisine de la fréquence de Larmor nucléaire ω_I.

Au cours de cette étude nous retrouverons les résultats antérieurs [(1), (2)] relatifs à la variation du temps de relaxation avec les champs appliqués.

1. *a. Notations.* — $\mathcal{H}_I = \mathfrak{Z}_I + \mathcal{H}_{II}$, hamiltonien des spins nucléaires où $\mathfrak{Z}_I = -\gamma_I \hbar H_0 I_z$ est l'hamiltonien nucléaire Zeeman et $\mathcal{H}_{II}$ l'hamiltonien des interactions spin spin nucléaires. $\mathcal{H}_S = \mathfrak{Z}_S = -\gamma_S \hbar H_0 S_z$ est l'hamiltonien de spin des électrons de conduction. Leur hamiltonien dipolaire a une valeur moyenne nulle par suite du mouvement rapide des électrons de conduction :

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_S = \mathfrak{Z}_I + \mathcal{H}_{II} + \mathfrak{Z}_S. \tag{1}$$

$\mathcal{H}'_1$ est l'hamiltonien responsable de la relaxation qui dépend à la fois des variables de spin et de celles du réseau. $\mathcal{F}$ est l'hamiltonien du réseau qui supposé constamment en équilibre thermique est décrit par une matrice densité $\rho_F = Ae^{-\beta_0 \mathcal{F}}$. Étant donné un opérateur B qui peut dépendre à la fois des variables s de spin et des variables f du réseau, nous introduisons les symboles

$$\bar{B} = \text{Trace}(\text{sur } f)\{\rho_F B\}; \quad \langle B \rangle = \text{Trace}(\text{sur } f, s)\{\rho_F B\} = \text{Trace}(\text{sur } s)\{\bar{B}\}.$$

Nous faisons les hypothèses suivantes :

α. Le temps de corrélation de l'hamiltonien de relaxation $\mathcal{H}'_1$ est beaucoup plus court que les périodes de Larmor nucléaires et électroniques (rétrécissement extrême).

β. L'état des spins peut être décrit par une température qui n'est pas nécessairement la même pour les spins nucléaires et les spins électroniques. En ce qui concerne les spins électroniques qui, pour la production de l'effet Overhauser, sont soumis à un fort champ de radiofréquence, cette hypothèse peut choquer car l'aimantation électronique possède une composante transversale qui précesse à la fréquence électronique. On peut

montrer (il serait trop long de le faire ici) que l'effet de cette composante est négligeable si le temps de corrélation du couplage spin réseau est suffisamment court. Dans cette approximation la matrice densité du système de spin peut s'écrire

$$\sigma \propto \{1 - \beta_S \mathcal{F}_S - \beta_I \mathcal{H}_I\}, \tag{2}$$

où $k_B \beta_S$ et $k_B \beta_I$ sont les inverses $1/T_S$ et $1/T_I$ des températures de spin électronique et nucléaire. Comme σ défini par (2) commute manifestement avec $\mathcal{H}_0$ défini par (1), l'équation pilote pour σ peut s'écrire ([1]) :

$$\frac{d\sigma}{dt} \propto -\overline{[\mathcal{H}'_1, [\mathcal{H}'_1, \sigma - \sigma_0]]}, \tag{3}$$

où $\sigma_0 \propto (1 - \beta_0 \mathcal{H}_0)$ et $k_B \beta_0$ est l'inverse de la température du réseau. (3) peut se récrire :

$$\mathcal{H}_S \frac{d\beta_S}{dt} + \mathcal{H}_I \frac{d\beta}{dt} \propto -\overline{[\mathcal{H}'_1, [\mathcal{H}'_1, (\beta_S - \beta_0)\mathcal{F}_S + (\beta_I - \beta_0)\mathcal{H}_I]]}. \tag{4}$$

Multipliant les deux membres de (4) par $\mathcal{H}_I$ et prenant la trace par rapport aux variables de spin, il vient, compte tenu de $\langle \mathcal{H}_I \mathcal{H}_S \rangle = 0$:

$$\frac{d\beta_I}{dt} \propto -(\beta_S - \beta_0)\frac{\langle [\mathcal{H}_I, \mathcal{H}'_1][\mathcal{H}'_1, \mathcal{F}_S] \rangle}{\langle \mathcal{H}_I^2 \rangle} + (\beta_I - \beta_0)\frac{\langle [\mathcal{H}_I, \mathcal{H}'_1]^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_I^2 \rangle}. \tag{5}$$

Si les électrons sont en équilibre thermique $\beta_S = \beta_0$ et l'inverse du temps de relaxation T_1 des spins nucléaires défini par $d\beta_I/dt = -(\beta_I - \beta_0)/T_1$ est de la forme

$$\frac{1}{T_1} \propto -\frac{\langle [\mathcal{H}_I, \mathcal{H}'_1]^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_I^2 \rangle}. \tag{5'}$$

Si un champ oscillant à la fréquence électronique impose à β_S une valeur différente de β_0 on a en régime permanent

$$\frac{\beta_I - \beta_0}{\beta_S - \beta_0} = \frac{\langle [\mathcal{H}_I, \mathcal{H}'_1][\mathcal{H}'_1, \mathcal{F}_S] \rangle}{\langle [\mathcal{H}_I, \mathcal{H}'_1]^2 \rangle}$$

ou, compte tenu de $\langle \mathcal{H}_{II} \mathcal{F}_S \rangle = 0$ et de (5') :

$$\frac{\beta_I - \beta_0}{\beta_S - \beta_0} = -\frac{\langle [\mathcal{H}'_1, \mathcal{F}_I][\mathcal{H}'_1, \mathcal{F}_S] \rangle}{\langle [\mathcal{H}'_1, \mathcal{F}_I]^2 \rangle} \frac{T_1}{T_1(\infty)} \frac{\langle \mathcal{F}_I^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_I^2 \rangle} = \left(\frac{\beta_I - \beta_0}{\beta_S - \beta_0}\right)_\infty \frac{T_1}{T_1(\infty)} \frac{\langle \mathcal{F}_I^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_I^2 \rangle}. \tag{6}$$

L'indice ∞ correspond à la situation élémentaire où le champ appliqué est beaucoup plus grand que le champ local H_L défini par

$$\frac{H_L^2}{H_0^2} = \frac{\langle \mathcal{H}_{II}^2 \rangle}{\langle \mathcal{F}_I^2 \rangle}.$$

Pour un couplage électron-noyau purement scalaire on sait que $[(\beta_I - \beta_0)/(\beta_S - \beta_0)]_\infty$ donné par (6) est égal à $-\gamma_S/\gamma_I$.

Si la résonance électronique est complètement saturée, on a $\beta_S = 0$ et

$$\left(\frac{\beta_I}{\beta_0} - 1\right) = \frac{H^2}{H^2 + H_L^2} \frac{T_1}{T_1(\infty)} \left(\frac{\beta_I}{\beta_0} - 1\right)_\infty \tag{7}$$

ou, pour un couplage scalaire

$$(8)\qquad \frac{\beta_I}{\beta_0} - 1 = \frac{H^2}{H^2 + H_L^2} \frac{T_1}{T_1(\infty)} \left(\frac{-\gamma_S}{\gamma_I} \right).$$

L'étude de β^I/β_0 en fonction du champ appliqué H_0 (par exemple par le déplacement Overhauser ou « day shift » de la raie de résonance électronique) fournit d'après (8) une mesure directe de $T_1/T_1(\infty)$.

2. Le passage au cas où un fort champ est appliqué à une fréquence ω voisine de ω_I et où la température de spin nucléaire est définie dans le référentiel tournant, est immédiat; on a

$$\sigma \propto [1 - \beta_I^R \mathcal{H}_I^* - \beta_S \mathcal{Z}_S]; \qquad \sigma_0 \propto [1 - \beta_0(\mathcal{H}_I + \mathcal{Z}_S)] \cong [1 - \beta_0(\mathcal{Z}_I + \mathcal{Z}_S)],$$

où $k\beta_I^R$ est l'inverse de la température T_I^R des spins nucléaires dans le référentiel tournant.

$\mathcal{H}_I^*$ est l'hamiltonien effectif de Redfield : $\mathcal{H}_I^* = Z_I^* + \mathcal{H}'_{II} \ll \mathcal{Z}_I$, où $\mathcal{Z}_I^*$ est le couplage des spins nucléaires avec le champ efficace et $\mathcal{H}'_{II}$ l'hamiltonien tronqué de Van Vleck.

Un calcul semblable à celui du paragraphe 1 donne

$$(9)\qquad \frac{d\beta_I^R}{dt} \propto -(\beta_S - \beta_0) \frac{\langle [\mathcal{H}_I^*, \mathcal{H}'_1][\mathcal{H}'_1, \mathcal{Z}_S] \rangle}{\langle \mathcal{H}_I^{*2} \rangle} + \beta_I^R \frac{\langle [\mathcal{H}_I^*, \mathcal{H}'_1]^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_I^{*2} \rangle} - \beta_0 \frac{\langle [\mathcal{H}_I^*, \mathcal{H}'_1][\mathcal{H}'_1, \mathcal{H}_I] \rangle}{\langle \mathcal{H}_I^{*2} \rangle}.$$

Si les électrons sont en équilibre thermique $\beta_S = \beta_0$ et l'on a

$$(10)\qquad \frac{1}{T_1} \propto -\frac{\langle [\mathcal{H}_I^*, \mathcal{H}'_1]^2 \rangle}{\langle \mathcal{H}_I^{*2} \rangle}.$$

La valeur de la température dans le référentiel tournant est donnée en régime permanent par ([3])

$$(11)\qquad \frac{\beta_I^{R_0}}{\beta_0} = \frac{\langle [\mathcal{H}_I^*, \mathcal{H}'_1][\mathcal{H}'_1, \mathcal{H}_I] \rangle}{\langle -[\mathcal{H}_I^*, \mathcal{H}'_1]^2 \rangle} \cong \frac{\langle [\mathcal{H}_I^*, \mathcal{H}'_1][\mathcal{H}'_1, \mathcal{Z}_I] \rangle}{\langle -[\mathcal{H}_I^*, \mathcal{H}'_1]^2 \rangle} \gg 1 \text{ en valeur absolue.}$$

En présence d'effet Overhauser $\beta_S \neq \beta_0$ et (9) donne en régime permanent :

$$\frac{\beta_I^R - \beta_I^{R_0}}{\beta_S - \beta_0} = \frac{\langle [\mathcal{H}_I^*, \mathcal{H}'_1][\mathcal{H}'_1, \mathcal{Z}_S] \rangle}{\langle -[\mathcal{H}'_1, \mathcal{H}_I^*]^2 \rangle}.$$

Pour une saturation électronique complète :

$$\frac{\beta_I^R}{\beta_I^{R_0}} - 1 \cong \frac{\langle [\mathcal{H}_I^*, \mathcal{H}'_1][\mathcal{H}'_1, \mathcal{Z}_S] \rangle}{\langle [\mathcal{H}_I^*, \mathcal{H}'_1][\mathcal{H}'_1, \mathcal{Z}_I] \rangle} = -\frac{\gamma_S}{\gamma_I}$$

pour un couplage scalaire.

Ce dernier résultat signifie que l'augmentation maximale de l'aimantation nucléaire par effet Overhauser en champ élevé est la même avec ou sans fort champ de radiofréquence nucléaire.

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) A. C. REDFIELD, *Journal I. B. M.*, 1, 1957, p. 19.

([2]) C. HEBEL et C. P. SLICHTER, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1504.

([3]) A. ABRAGAM, *Principles of Nuclear Magnetism*, chap. XII, formule (110).

(Centre d'Études nucléaires de Saclay.)

RADIOACTIVITÉ. — *Les spectres de raies d'électrons émis au cours des transitions isomériques du mercure* 193 *et de la transmutation du mercure* 193 *en or* 193. Note (*) de M. **José Sant'Ana Dionisio**, transmise par M. Francis Perrin.

Les spectres de raies d'électrons émis au cours des transitions isomériques $^{193m}Hg \rightarrow {}^{193}Hg$ et de la transmutation $^{193}Hg \rightarrow {}^{193}Au$ ont été étudiés avec deux spectrographes magnétiques à focalisation semi-circulaire (dont un à préaccélération) respectivement dans les intervalles énergétiques de 0 à 116 keV et de 116 à 304 keV.

Dans une Note précédente (¹) nous avons présenté les résultats de l'étude du spectre de raies d'électrons émis au cours de la transmutation $^{193}Hg \rightarrow {}^{193}Au$ dans le domaine énergétique de 0 à 116 keV.

Nous donnons ici, d'une part, les résultats correspondants pour les transitions isomériques $^{193m}Hg \rightarrow {}^{193}Hg$ et, d'autre part, la continuation de l'étude précédente dans le domaine énergétique de 116 à 304 keV. Ces études ont été faites dans les mêmes conditions expérimentales que celles sur les transmutations $^{191}Au \rightarrow {}^{191}Pt \rightarrow {}^{191}Ir$ (²).

Les tableaux I et II contiennent les énergies, les intensités relatives et l'interprétation proposée des raies que nous avons observées respectivement dans les transitions isomériques $^{193m}Hg \rightarrow {}^{193}Hg$ et dans la transmutation $^{193}Hg \rightarrow {}^{193}Au$. Ces valeurs sont comparées à celles de Gillon (³) et Brunner (⁴). Le tableau I montre 8 raies dans la région des spectres Auger L et 13 raies de conversion interne de deux rayonnements γ de 39,37 et 101,5 keV dans le ^{193}Hg. Le tableau II montre 35 raies dont 22 ont été classées comme raies de conversion interne de six rayonnements γ associés à la transmutation $^{193}Hg \rightarrow {}^{193}Au$.

Les rapports de conversion interne théoriques (⁵) et expérimentaux de quelques rayonnements associés à ces transitions sont donnés dans les tableaux III et IV. De leur analyse on tire les conclusions suivantes :

a. les rayonnements de 39,39 et 101,5 keV s'identifient respectivement avec un M1 et un M4 purs convertis dans le mercure 193;

b. les rayonnements de 186,9, 220,0 et 258,7 keV sont, dans la précision des mesures, respectivement un M1, un E2 et un M1 purs convertis dans l'or 193;

c. les valeurs expérimentales des rapports de conversion L/M sont supérieures aux valeurs théoriques d'un facteur de l'ordre de 1,5.

Tableau I.

Spectre de raies d'électrons émis au cours des transitions isomériques $^{193m}Hg \rightarrow ^{193}Hg$.

Gillon [3]. E (keV).	Brunner [4]. E (keV).	Présent travail. E (keV).	Int. Rel.	Tr. Auger Niv. Conv.	E (γ).
–	–	(0,0-0,1)	m	CK, MXY	–
–	–	(0,6-2,0)	m	NNY	–
–	–	(5,94)	tf		
–	–	(6,36)	tf		
–	–	(6,87)	f		
–	–	(7,38)	m	LXY	–
–	–	(8,21)	tf		
–	–	(9,35)	f		
–	–	(11,10)	tf		
–	–	(11,83)	tf		
–	18,48	(18,47)	(tf)	K	101,6

Gillon [3]. E (keV).	Brunner [4]. E (keV).	Présent travail. E (keV).	Int. Rel.	Tr. Auger Niv. Conv.	E (γ).
24,33	24,61	24,62	F	L_I	39,47
–	25,27	25,24	m	L_{II}	39,45
35,63	35,87	35,81	m	M_I	39,37
–	–	36,08	f	M_{II}	39,36
–	38,69	38,47	tf	N_I	39,28
–	–	38,96	tf	O_I	39,09
86,39	86,62	[86,70]	m	L_I	101,6
87,00	87,27	87,27	tf	L_{II}	101,6
88,95	89,17	89,23	tF	L_{III}	101,5
–	97,97	97,94	f	M_I	101,5
–	98,66	[98,72]	F	M_{III}	101,6
–	100,9	100,9	f	N	101,7

Les raies entre parenthèses et crochets sont superposées respectivement à d'autres raies appartenant aux transmutations $^{193}Hg \rightarrow ^{193}Au$ et $^{193}Au \rightarrow ^{193}Pt$.

Tableau II.

Spectre de raies d'électrons émis au cours de la transmutation $^{193}Hg \rightarrow ^{193}Au$.

Gillon E (keV)	Brunner E (keV)	Présent travail E (keV)	Int. Rel.	Tr. Auger Niv. Conv.	E (γ)
137,4	173,3	137,5	f	K	218,2
138,6 (*)	139,01	139,2	f	K	220,0
172,2	172,02	172,5	m	L_I (**)	186,9
–	–	173,0	tf	L_{II}	186,8
–	–	174,7	?	L_{III}	186,6
177,2	177,0	177,7	F	K	258,5
–	–	183,1	f	M_I (**)	186,6
–	–	194,8	tf	–	–
–	200,15	200,6	tf	K	281,3
–	200,85	201,6	tf	–	–
–	203,37	–	–	–	–
204,3	204,07	204,5	tf	L_{II}	218,2
–	205,44	205,6	tf	L_I	219,9
–	205,85	–	–	–	–
206,1	206,04	206,4	tf	L_{II}	220,1
–	207,08	208,1	tf	L_{III}	220,0
210,1	210,0	210,4	tf	K	291,1
–	214,7	215,2	tf	M_{II}	218,3
–	216,4	–	–	–	–
–	216,85	–	–	–	–
–	219,06	219,4	tf	–	–
–	242,9	242,8	tf	–	–

Gillon E (keV)	Brunner E (keV)	Présent travail E (keV)	Int. Rel.	Tr. Auger Niv. Conv.	E (γ)
243,4	243,5	244,4	m	L_I	258,7
–	245,4	245,0	f	L_{II}	258,7
–	–	246,7	tf	L_{III}	258,6
–	–	248,9	?	–	–
–	–	250,9	?	–	–
–	–	252,9	?	–	–
254,9	254,2	255,5	m	M_I	259,0
257,7	256,4	258,0	f	N_I	258,8
261,4	261,22	262,0	f	–	–
265,0 (*)	264,90	265,7	f	–	–
–	266,62	266,7	tf	L_I	281,0
–	267,52	–	–	–	–
	–	268,1	f	–	–
–	276,64	277,5	tf	M_I / L_{II}	280,9 / 291,2
–	278,71	–	–	–	–
–	280,04	280,6	tf	–	–
–	283,80	284,8	f	–	–
–	285,55	–	–	–	–
–	287,7	–	–	–	–
301,2 (*)	301,09	302,4	tf	–	–
302,0 (*)	301,87	303,5	f	–	–

(*) Raies non identifiées; (**) Raies de conversion composées avec celles du rayonnement γ de 186,3 keV dans les sous-niveaux L_I et M_I du ^{193}Pt.

TABLEAU III.

Rapports de conversion interne théoriques et expérimentaux des transitions isomériques $^{193m}Hg \rightarrow {}^{193}Hg$.

Rayonnements γ.		$\frac{L_I}{L_{II}}$.	$\frac{L_{II}}{L_{III}}$.	$\frac{L_I}{M_I}$.	$\frac{L_{III}}{M_{III}}$.	$\frac{M_I}{M_{II}}$.	$\frac{M_I}{M_{III}}$.
39,39 keV.	Exp.....	6 ± 3	–	4 ± 2	–	6 ± 3	–
	M 1.....	10,5	8,2	1,9	2,2	9,4	102
101,5 keV.	Exp.....	4,5 ± 1	0,15 ± 0,1	2,5 ± 0,5	2,5 ± 0,5	–	0,3 ± 0,1
	M 4.....	5,4	0,058	1,8	1,6	5,3	0,28

TABLEAU IV.

Rapports de conversion interne théoriques et expérimentaux de la transmutation $^{193}Hg \rightarrow {}^{193}Au$.

Rapports de conversion.	γ (186,9 keV)		γ (220,0 keV)		γ (258,7 keV)	
	exp.	M 1.	exp.	E 2.	exp.	M 1.
$\frac{K}{L_I}$	5 ± 3	7,4	6 ± 2	8,0	5 ± 3	7,3
$\frac{L_I}{L_{II}}$	7 ± 3	10,5	0,5 ± 0,3	0,50	7 ± 3	10,7
$\frac{L_{II}}{L_{III}}$	>5	10,5	1,3 ± 0,3	1,62	7 ± 3	10,8
$\frac{L_I}{M_I}$	3 ± 1	1,9	–	2,7	3 ± 1	2,1

(*) Séance du 21 mai 1962.

(¹) J. S. DIONISIO, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1972.

(²) J. S. DIONISIO, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2933; 254, 1962, p. 257.

(³) L.-P. GILLON, K. GOPALAKRISHNAN, A. DE SHALIT et J. W. MIHELICH, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 124.

(⁴) J. BRUNNER, J. HALTER et P. SCHERRER, *Helv. Phys. Acta*, 31, 1958, p. 335.

(⁵) M. E. ROSE, *Internal Conversion Coefficients*, Amsterdam, 1958; L. A. SLIV et I. M. BAND, *Tables publiées par l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.*, Moscou, 1958.

(Laboratoire de l'Aimant-Permanent du Centre National de la Recherche Scientifique, Orsay, Seine-et-Oise.)

RADIOACTIVITÉ. — *Mesures précises de quelques énergies α dans la famille du thorium X (radium 224).* Note (*) de Mme **Geneviève Bastin-Scoffier**, transmise par M. Francis Perrin.

Une mesure par spectrographie magnétique des énergies α pour le thorium X et ses dérivés a donné les résultats suivants (en keV) : thorium $X\alpha_0$, 5 684,0 ± 1,2; thorium $X\alpha_1$, 5 447,2 ± 1,2; thoron, 6 288,4 ± 2,0; thorium A, 6 777,2 ± 1,2.

Outre la mesure directe assez ancienne de vitesse des α du thorium X par Rosenblum et Chamié (1), Briggs (2) avait déterminé par rapport à thorium C′ et radium C′ dont il avait mesuré les valeurs absolues d'énergie, les vitesses de thorium X et de ses descendants.

Sur la base plus récente des mesures absolues d'énergies α de Rytz (3), pour plusieurs corps de la famille du radium et du thorium, j'ai cherché à obtenir des valeurs précises pour les énergies α de ^{224}Ra (thorium X) et de ses dérivés.

Une comparaison entre les spectres obtenus pour deux corps différents suppose que les conditions expérimentales sont identiques dans les deux cas. Dans le cas de spectrographie magnétique, l'identité de position et de qualité de source peut être obtenue par coévaporation sur un même support d'un mélange intime de composés chimiques semblables des deux corps. Dans ce cas particulier, on a comparé sur une même plaque les positions de raies correspondant à ^{223}Ra (AcX) et dérivés et ^{224}Ra (ThX) et dérivés.

Préparation de la source. — Actinium X et thorium X étaient recueillis par recul sur une feuille de tantale à partir de dépôts de radioactinium et radiothorium. Cette feuille, pliée en forme de creuset, et chauffée sous vide selon la technique habituelle, a donné le dépôt d'un mélange intime des deux radium sur une tranche d'aluminium de 0,2 mm de largeur servant de source. Les deux corps étant recueillis successivement sur la feuille de tantale, une expérience de contrôle a été faite dans des conditions identiques à la précédente, mais en inversant l'ordre de fixation par recul des deux radium, thorium X d'abord, puis actinium X. Un examen attentif n'a pas montré de différence entre les deux spectres dans la limite des erreurs expérimentales.

Détermination des énergies. — Le cliché obtenu donnait les raies correspondant aux deux familles et les intensités choisies en permettaient le comptage sous microscope. L'emplacement des raies sur la plaque était défini par l'abscisse du sommet de la ligne médiane de points correspondant à des statistiques égales sur le tracé (4).

L'échelle d'énergie a été établie à partir de raies ayant fait l'objet de déterminations absolues, appelées dans la nomenclature de Rytz (3) : ^{223}Ra α_4 α_5 α_6, ^{219}Rn α_0 α_1, ^{211}Bi α_0 et α_1 et ^{215}Po.

La formule d'interpolation utilisée pour établir l'échelle des énergies en fonction des abscisses lues sur la plaque est représentée par un polynome (5) qui, dans l'approximation présente, comporte trois termes et nécessite donc au moins trois raies bien connues. (Disposant de huit valeurs absolues, la formule a été établie par une méthode de moindres carrés.)

En ce qui concerne le thoron (^{220}Rn), son énergie, très proche de celle de l'actinium C′ α_1 (^{211}Bi α_1), ne permet pas de séparer les raies dans nos conditions expérimentales. On a donc procédé à une décomposition de la raie globale, en tenant compte, d'une part, de la variation de forme des raies selon l'ordre de filiation; (le même ordre de filiation donne aux raies un profil identique), d'autre part, de la variation d'angle solide donnant une répartition d'intensités au long de la plaque dépendant de la source elle-même et établie empiriquement pour chaque expérience. L'estimation déduite du spectre AcX + ThX a été complétée au moyen d'un spectre avec thorium X seul. Toutefois, l'erreur sur la valeur obtenue est, dans ce cas, forcément supérieure à celle provenant d'une raie bien séparée, dont l'abscisse dans nos conditions de dépouillement est définie à ± 0,02 mm près.

Notons que le thorium C apparaissant sur le spectre n'a pas été utilisé comme repère d'énergie, malgré sa détermination par Rytz. En effet, du thorium C recueilli directement par recul à partir du radiothorium, plus volatil que le radium, se dépose avant le radium sur la tranche d'aluminium. L'intensité et la forme des raies obtenues pour le thorium C montrent qu'une proportion notable est formée par du thorium C déposé initialement.

Résultats :

	Énergies (keV).	Valeurs de Briggs révisées.
^{224}Ra (ThX α_0).........	5 684,0 ± 0,5 (± 1,2)	5 686,2
(ThX α_1).........	5 447,2 ± 0,5 (± 1,2)	–
^{220}Rn (Tn)............	6 288,4 ± 1,0 (± 2,0)	6 287,2
^{216}Po (ThA)...........	6 777,2 ± 0,5 (± 1,2)	6 780,2

Les valeurs d'énergie du tableau sont basées sur les données exactes de Rytz, avec des erreurs correspondant à la précision expérimentale du présent travail. Les erreurs données entre parenthèses tiennent compte des erreurs estimées par Rytz sur ses propres déterminations.

Les valeurs de Briggs révisées le sont en fonction de la détermination plus récente et plus précise de Rytz pour le RaC′.

Une analyse du travail de Briggs montre que les différences d'énergie observées sont compatibles avec ses erreurs. En effet, si l'on considère le travail de Rytz plus précis et plus actuel (champ entièrement homogène et constant dans le temps, valeurs élevées du rayon de courbure permettant des mesures de longueurs plus précises, valeurs de constantes modernes, etc.),

son rapport de vitesses pour ThC′/RaC′ est 1,06914, alors qu'il est donné par Briggs comme 1,06872. Ceci peut permettre de supposer pour ce dernier des erreurs sur les déterminations de vitesses de l'ordre de 4.10^{-4}, ce qui rend ses résultats compatibles avec ceux du tableau ci-dessus.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) S. ROSENBLUM et C. CHAMIÉ, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1154.
(2) G. H. BRIGGS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 139, 1933, p. 638.
(3) A. RYTZ, *Helv. Phys. Act.*, 34, n° 3, 1961, p. 240.
(4) G. BASTIN-SCOFFIER, *Thèse*, Paris, 1961, p. 49.
(5) LEANG-CHIN-FAN, *Thèse*, 3e *Cycle*, Paris, 1962, p. 40.

(*Laboratoire de l'Aimant-Permanent du Centre National de la Recherche Scientifique, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la configuration moléculaire de quelques dérivés de l'acétanilide.* Note (*) de MM. **Maurice Gomel, Henri Lumbroso** et **Daniel Peltier**, présentée par M. Paul Pascal.

Peu d'études ont été effectuées sur les moments électriques de l'acétanilide et de ses dérivés substitués sur le cycle phénylique [(1), (2)]. Il nous a donc paru intéressant d'étudier, en solutions benzénique et dioxannique, certains des dérivés substitués de l'acétanilide récemment préparés ou purifiés, en vue d'un examen spectroscopique infrarouge, par Peltier, Mlle Pichevin et Bonnin (3).

Les moments électriques des composés cités dans le tableau I ont été déterminés par la méthode habituelle (4), la polarisation totale du soluté extrapolée pour la dilution infinie étant calculée par la méthode de Halverstadt et Kumler (5) à partir des valeurs des rapports

$$\alpha_0 = \lim_{w=0} \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{w} \qquad \text{et} \qquad \beta = \frac{v - v_1}{w},$$

ε et ε_1 désignant, respectivement, la constante diélectrique des solutions et du solvant pur, v et v_1 leur volume spécifique, w la concentration massique du soluté. La polarisation optique, $P_E + P_A$ du soluté, a été prise égale à sa réfraction moléculaire, calculée à partir des réfractions expérimentales du diméthyl-N-formamide, de l'aniline et des incréments de l'atome d'hydrogène et du groupement méthyle. Le tableau I rassemble les résultats obtenus, à 25°.

TABLEAU I.

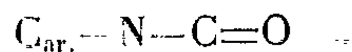
[1 debye (D) = 10^{-18} C. G. S. é. s.]

Composé.	μ (benzène).	μ (dioxanne).
(I) Acétanilide	3,60 ± 0,05	3,88 ± 0,05
(II) Orthochloroacétanilide	2,23 ± 0,05	-
(III) Métachloroacétanilide	3,86 ± 0,04	4,19 ± 0,05
(IV) Parachloroacétanilide	-	4,55 ± 0,05
(V) Dichloro-2'.5' acétanilide	3,45 ± 0,05	4,02 ± 0,05
(VI) Méthyl-2' chloro-5' acétanilide	-	5,04 ± 0,1
(VII) Orthonitroacétanilide	1,66 ± 0,03	2,21 ± 0,04
(VIII) Métanitroacétanilide	-	4,95 ± 0,05
(IX) Paranitroacétanilide	-	6,64 ± 0,1
(X) Dinitro-2'.4' acétanilide	-	5,71 ± 0,1
(XI) Dinitro-2'.6' acétanilide	-	3,66 ± 0,05
(XII) Méthyl-2' nitro-4' acétanilide		6,91 ± 0,1
(XIII) Méthyl-2' nitro-5' acétanilide		6,81 ± 0,1
(XIV) Nitro-2' chloro-4' acétanilide	1,72 ± 0,03	2,25 ± 0,04
(XV) Chloro-2' nitro-4' acétanilide	5,08 ± 0,05	5,39 ± 0,06
(XVI) Dibromo-2'.6' nitro-4' acétanilide	-	5,33 ± 0,1
(XVII) Méthoxy-3' acétanilide	3,73 ± 0,04	-

Nous ne ferons que résumer très brièvement les principales indications structurales obtenues concernant les molécules de ces composés, deux mémoires plus détaillés devant paraître prochainement sur ce sujet au *Bulletin de la Société chimique* [(6), (7)].

Un examen approfondi des propriétés physicochimiques de la molécule d'acétanilide a conduit à postuler que dans cette molécule les trois liaisons issues de l'atome d'azote sont sensiblement coplanaires et dirigées à 120° l'une de l'autre, c'est-à-dire que l'atome d'azote acétanilidique y serait hybridé sp^2, comme dans les molécules des imides aliphatiques, et non sp^3 comme dans les molécules d'amines aliphatiques et d'aniline.

La molécule d'acétanilide ne serait pas plane : l'interaction stérique entre l'atome d'oxygène cétonique et l'atome d'hydrogène fixé en ortho sur le cycle phénylique ferait tourner d'un angle de 46° ± 5° le plan du radical acétyle, qui ne serait plus confondu avec le plan $C_{ar.}NC$; la configuration privilégiée du groupement d'atomes


$$C_{ar.}-N-C=O$$

serait du type cis-gauche, en accord avec les indications tirées des spectres infrarouges (3).

Admettant cette structure pour la molécule d'acétanilide [qui subsisterait d'ailleurs pratiquement inchangée dans les molécules de ses dérivés substitués en para : (IV) et (IX)], on a précisé la composition en isomères de rotation de ses dérivés substitués en méta : (III), (VIII) et (XIII); l'isomère de type cis (en ce qui concerne la position respective des liaisons N—H et C-subst.) serait favorisé. Le composé (XVII) existerait sous quatre formes isomères en égale proportion.

Les dérivés substitués en ortho (II), (V), (VI), (VII), (X) et (XII) posséderaient quasi exclusivement une configuration du type cis (en ce qui concerne la position mutuelle des liaisons N—H et C-subst.), un cycle de chélation N—H ... (subst.) existant probablement quand le substituant est un atome de chlore ou un radical nitro.

Les molécules possédant deux substituants en ortho ont une conformation sans doute déformée : les liaisons $C_{ar.}$—N et N—$C_{cét.}$ étant « tournées » d'un angle plus grand que dans la molécule d'acétanilide non substitué (6).

Les effets d'interaction entre les substituants et les effets de solvant sur les moments, ont été examinés et expliqués dans tous les cas considérés.

Enfin nous avons tenté de rendre compte de la variation observée, en solution benzénique, de la polarisation du soluté avec sa concentration en admettant la formation de bimolécules, dont on a cherché à préciser la forme et le moment. L'acétanilide (I) et le métachloroacétanilide (III) paraissent auto-associés en partie, tandis que les dérivés substitués en ortho (II), (V), (VII), (XIV) et (XV) ne le seraient pas.

En solution dioxannique, les molécules citées dans le tableau I sont plutôt « combinées » avec le solvant qu'associées entre elles (7).

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) A. E. Lutskii et B. P. Kondratenko, *Zhur. Obshchei Khim.*, 29, 1959, p. 2073.

(2) J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4701.

(3) D. Peltier, Mlle A. Pichevin et A. Bonnin, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1619.

(4) H. Lumbroso et P. Rossetti, *J. Chim. phys.*, 56, 1959, p. 844.

(5) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.

(6) M. Gomel et H. Lumbroso, *Bull. Soc. Chim.*, 1962 (sous presse).

(7) M. Gomel et H. Lumbroso, *Bull. Soc. Chim.*, 1962 (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexes de l'ion nickel avec la triéthanolamine en milieu très alcalin.* Note (*) de Mme **Michelle Smith** et M. **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Grâce à l'ionisation de ses fonctions alcool, la triéthanolamine T donne des chélates dont les plus caractéristiques se manifestent en milieu fortement alcalin. Les composés ainsi formés donnent des spectres très caractéristiques, ce qui permet de prolonger dans ce domaine, où la potentiométrie est inapplicable, les études commencées par cette méthode jusqu'à pH 10 (1).

Le point de départ est le complexe le plus alcalin mis en évidence dans notre récent travail (1) $[T_3Ni_3(OH)_6]^{++}$ (dénommé I) dont le spectre vérifie la loi de Beer.

Pour trois concentrations initiales c en nickel : 0,1, 0,05 et 0,01 M, nous avons mesuré l'absorption de solutions renfermant une concentration constante en T et des concentrations C_{OH} en NaOH (moles/litre) variant de 1,5 c à 6; jusqu'à 2 M, la force ionique a été maintenue constante, par emploi de $NaNO_3$.

On a ainsi étudié pour ces trois valeurs de c la région 780-960 mμ (la figure se rapporte à $c = 0{,}05$, les indices figurant les rapports C_{OH}/c). Aux alcalinités très élevées, le spectre tend vers une limite qui doit appartenir au spectre d'un dérivé III.

Pour les valeurs intermédiaires, de nombreux spectres passent par N, à 915 mμ (alcalinités assez faibles) situé sur I, et d'autres par le point M à 865 mμ (fortes alcalinités) situé sur III; ceci indique l'existence d'un autre complexe II, ayant mêmes absorptions que I à 915 mμ et que III à 865 mμ.

Il importe tout d'abord de déterminer le spectre de II pur; appelons α, β, γ les proportions de I, II, III dans une solution donnée. Pour toutes les solutions dont les spectres passent par N, $\gamma = 0$, et pour toutes celles passant par M, $\alpha = 0$.

Pour une solution intermédiaire, telle que C ou C', il est possible de calculer γ par mesure de k à 915 mμ, car $k_{II} = k_I$ et k_{III} est connu; α se calcule de même par mesure de k à 865 mμ, car alors $k_{II} = k_{III}$ et k_I est connu. On en déduit pour cette solution $\beta = 1 - (\alpha + \gamma)$; connaissant alors β, on en tire k_{II}, par mesure de k, puisqu'à toute longueur d'onde :

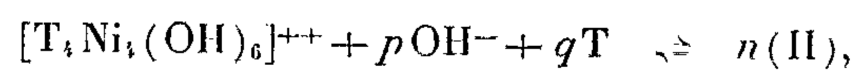
$$k = k_I\alpha + k_{II}\beta + k_{III}\gamma,$$

où k_{II} est maintenant la seule inconnue. Le spectre est représenté sur la figure.

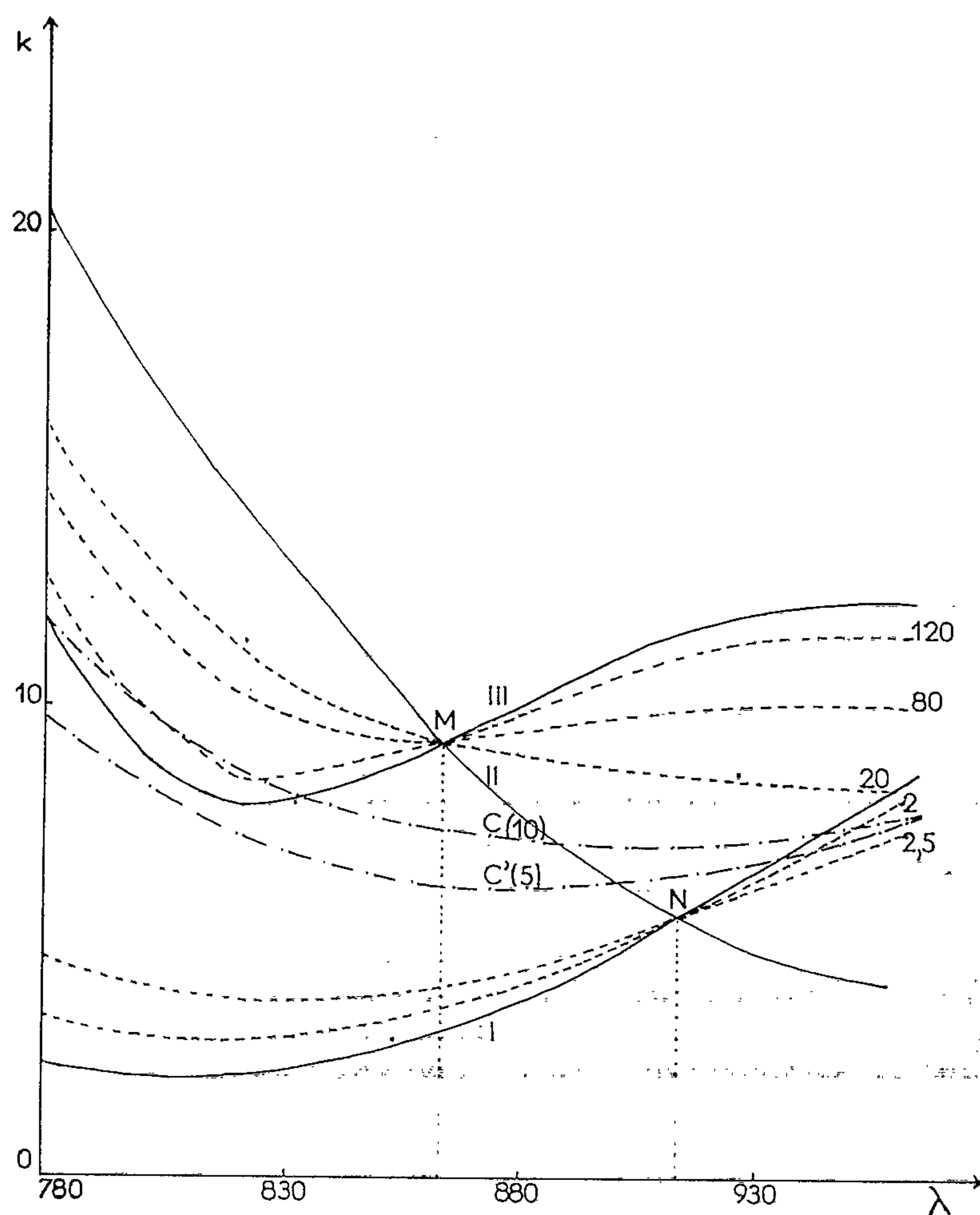
On a alors tracé les courbes donnant les quantités α, β, γ en fonction de $\log(OH^-)$ (3) pour différentes valeurs de c.

Étude du système I-II. — Dans la zone $\log(OH^-) < -0,8$, où I et II existent seuls, β décroît lorsque c croît à $\log(OH^-)$ constant : II est donc moins condensé que I.

En représentant l'équilibre par



$$[T_4Ni_4(OH)_6]^{++} + p\,OH^- + q\,T \rightleftharpoons n(II),$$



l'application de la loi d'action de masse donne facilement, en désignant par K_{II} la constante de l'équilibre et (T) la concentration en triéthanolamine :

$$K_{II} = \frac{\frac{(\beta c)^n}{n}}{(1-\beta)\frac{c}{4}(OH^-)^p(T)^q}$$

soit, en prenant les dérivées logarithmiques :

$$d\log\frac{\beta^n}{1-\beta} + (n-1)\,d\log c - p\,d\log(OH^-) - q\,d\log(T) = 0.$$

Si l'on maintient (T) constant :

— Pour une même valeur de β, l'écart $\Delta \log (OH^-)$ entre les courbes relatives aux diverses valeurs de c est égal à

$$\frac{\Delta \log (OH^-)}{\Delta \log c} = \frac{n-1}{p}.$$

On trouve expérimentalement 0,48 :

— Pour une même valeur de c, la pente $d\beta/[d \log (OH^-)]$ est égale à

$$\frac{d\beta}{d \log (OH^-)} = \frac{2,3p}{\frac{n}{\beta} + \frac{1}{1-\beta}},$$

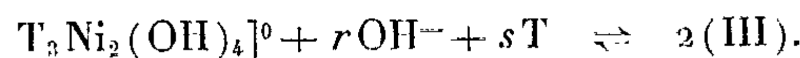
la pente trouvée est égale à 0,51 pour $\beta = 0,25$.

Ces deux relations permettent de calculer les deux inconnues n et p. On obtient $n = 2$, $p = 2$.

— La détermination de q découle de l'étude des variations de β en fonction de log (T) à log (OH^-) et c constants; on trouve $q = 2$.

La constitution de II est donc $[T_3\,Ni_2\,(OH)_4]^0$.

Étude du système II-III. — Dans la zone très alcaline où II et III existent seuls, γ décroît lorsque c croît à log (OH^-) constant : III est donc moins condensé que II, et l'équilibre s'écrit :



$$[T_3Ni_2(OH)_4]^0 + r\,OH^- + s\,T \rightleftharpoons 2\,(III).$$

Le mode d'étude est le même que précédemment, mais il faut tenir compte de l'ionisation des fonctions alcool de la triéthanolamine dans le milieu fortement alcalin; par conséquent, pour faire les mesures à (T) constant, il faudra en ajouter une quantité supérieure à la valeur désirée, et calculable à partir de sa constante de dissociation acide $(0,7 . 10^{-14})$ ([2]). On trouve en définitive pour III la constitution $[T\,Ni\,(OH)_4]^{--}$.

Les analogies de ces complexes avec les composés du cuivre seront ultérieurement examinées.

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) M. Smith et P. Souchay, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3690.

([2]) R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 719.

([3]) (OH^-) désigne la *concentration* en ion OH^-; tant que l'électrode de verre est utilisable, elle est déterminée par étalonnage préalable de celle-ci à force ionique constante. Au-delà, on la prend égale à C_{OH^-}.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observation de quatre bandes, non identifiées, dans le spectre ultraviolet de la décharge électrique haute tension à travers l'acétonitrile.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Louis Marsigny**, présentée par M. Georges Champetier.

Réalisant, lors d'un récent travail, l'étude spectroscopique de la décharge électrique à travers CH_3CN, les auteurs ont observé un groupe de quatre nouvelles bandes, dégradées vers le violet, dont les têtes sont situées à 2 868,8, 2 971,4, 2 973,0 et 2 974,6 Å. Ces bandes, qui sont également observées dans le spectre de la décharge électrique à travers $(CH_3)_2NH$, sont absentes dans le cas de la décharge à travers l'azote pur, N_2H_4, NH_3 anhydres et $(CH_3)_2N—NH_2$, ce qui permet de supposer que les émetteurs ne sont ni N_2, ni NH. Les conditions de leur observation laissent à penser qu'elles sont dues à un émetteur contenant du carbone et de l'azote. Il n'est pas exclu que cet émetteur soit triatomique.

L'étude spectroscopique du spectre de la décharge électrique à travers CH_3CN, $(CH_3)_2$ NH et $(CH_3)_2$ N—NH_2 montre une émission intense du deuxième système positif de l'azote et du système violet de CN. Il semble toutefois que ces deux émissions sont liées, car si l'intensité du deuxième système positif de N_2 augmente de la première à la troisième substance, celle des bandes de queue du système violet de CN diminue notablement dans le même sens [(1), (2)].

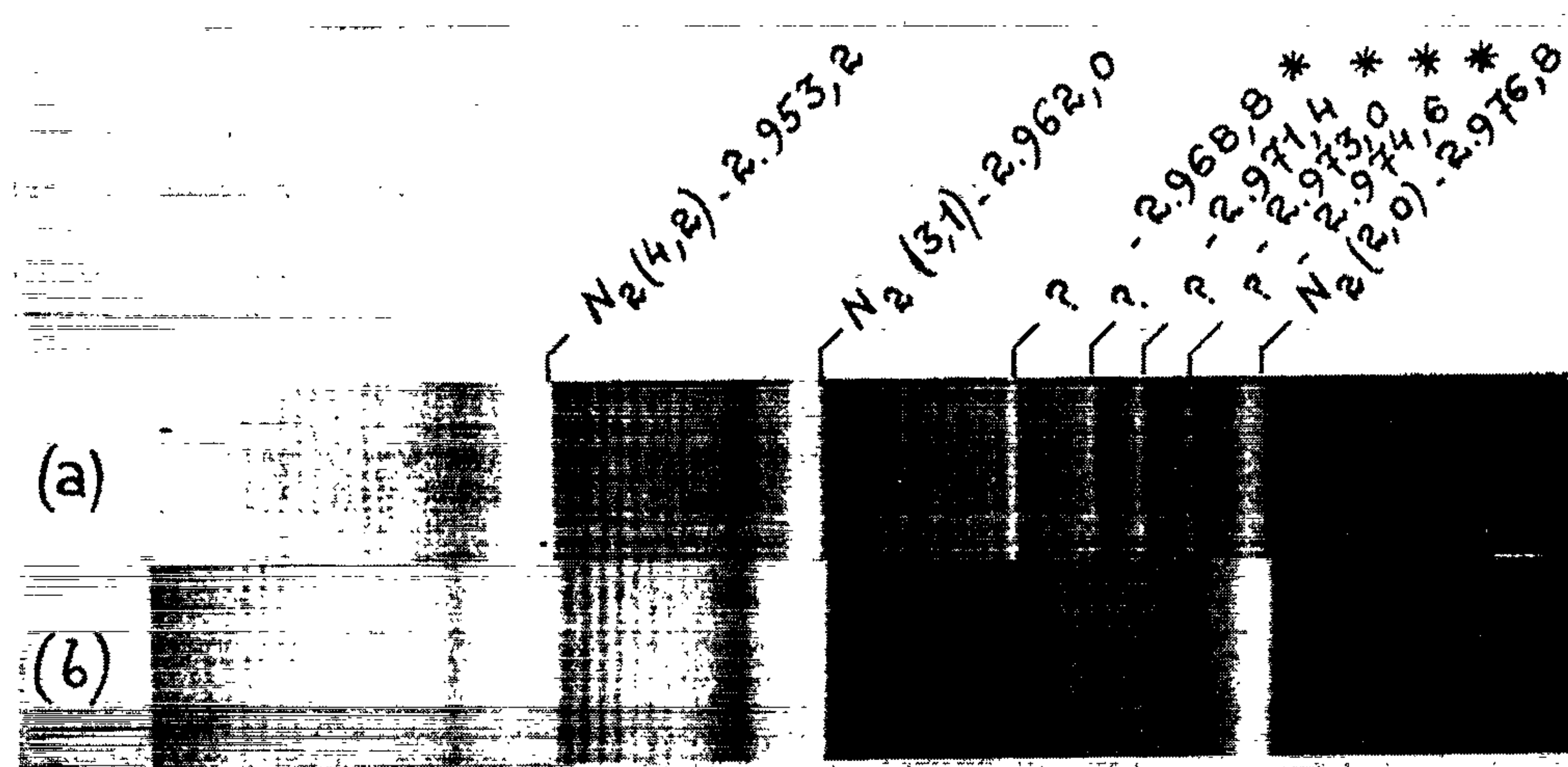
Sur le spectre de la décharge électrique haute tension à travers CH_3CN et $(CH_3)_2$ NH, un groupe de quatre bandes apparaît au voisinage de 2 970 Å. Ces bandes paraissent être dégradées vers le violet et présentent une structure rotationnelle apparente. Il semble toutefois, à l'examen des spectres (*a*) et (*b*) de la figure, que les raies de rotation qui sont observées appartiennent à la bande (2, 0) du deuxième système positif de l'azote, dont le maximum d'intensité d'émission se trouve déplacé vers les plus courtes longueurs d'ondes, dans le cas de la décharge à travers CH_3CN (*fig.* 1 *a*), par rapport à la position qu'il occupe dans le cas de N_2H_4 (*fig.* 1 *b*). Ce déplacement indique que la température « de rotation » relative à l'émission du deuxième système positif de l'azote est très différente, dans le cas de l'acétonitrile et de l'hydrazine.

Les têtes des nouvelles bandes sont situées à 2 968,8, 2 971,4, 2 973,0 et 2 974,6 Å (3).

Ces émissions ne sont observées que dans le seul cas de la décharge électrique à travers CH_3CN et $(CH_3)_2NH$. Elles sont absentes dans le cas de la décharge à travers $(CH_3)_2N—NH_2$, l'azote pur, N_2H_4 et NH_3 anhydres. Si l'on incorpore à l'acétonitrile des traces notables d'azote, elles disparaissent instantanément. De même, si l'on établit la décharge à travers l'azote pur, après avoir recouvert la paroi intérieure du tube de Geissler par un dépôt de carbone, elles n'apparaissent pas. Il semble donc qu'elles n'apparaissent qu'en présence de carbone, lorsque le taux d'azote actif n'est pas trop élevé.

A l'appui de ces remarques, il semble que ces émissions ne sauraient être dues, ni à la molécule N_2, ni à la molécule NH, mais qu'elles sont probablement dues à un émetteur contenant du carbone et de l'azote.

Il est à noter cependant qu'une émission attribuée à la transition $C'^1\Sigma - a'^1\Pi$ de N_2 est signalée par Gaydon et se situe au voisinage de la progression observée (bande 0, 1, située à 2 967,0 Å, dégradée vers le



(*a*) Spectre de la décharge électrique à travers CH_3CN.
(*b*) Spectre de la décharge électrique à travers N_2H_4.

violet (⁴). Cette progression n'étant pas observée dans le cas de la décharge à travers l'azote pur, N_2H_4 ou NH_3, il paraît peu probable qu'elle soit due à la molécule N_2.

Il n'a pas été possible non plus, de l'inclure dans le schéma vibrationnel du système violet de CN.

Conclusion. — En l'absence d'une nette structure rotationnelle, il n'est pas possible d'affirmer que l'émetteur soit une molécule diatomique. Étant donné toutefois les conditions d'observation des nouvelles bandes, il semble que celui-ci contienne du carbone et de l'azote, mais il n'est pas exclu qu'il soit triatomique. Dans ce dernier cas, il pourrait s'agir des molécules C_2N, CN_2 ou CNH, ce qu'un travail actuellement en cours nous permettra peut être de préciser.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(¹) G. Pannetier, L. Marsigny, A. G. Gaydon et Mlle M. Brémond, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(²) G. Pannetier, L. Marsigny et Mlle M. Brémond, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(³) G. Pannetier et L. Marsigny, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3648.

(⁴) R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall Ltd., 1950.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de polybenzoïnes à partir d'aldéhyde téréphtalique.* Note (*) de M. **David Machtinger**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation classique des benzoïnes est appliquée à un dialdéhyde. Dans les conditions expérimentales décrites, à un pH convenable, la polycondensation peut conduire à des substances de masse moléculaire avoisinant 2 000.

La réaction de benzoïnation consiste à traiter un aldéhyde aromatique en solution éthanolique par une solution aqueuse de cyanure de potassium [1].

L'utilisation d'un dialdéhyde, en particulier du téréphtaldéhyde, a déjà été tentée [2]. Cette condensation s'arrête facilement, par oxydation des groupes terminaux aldéhydiques qui se transforment en groupes acides.

Nous avons réussi à augmenter la longueur de la chaîne en opérant en l'absence d'air et en abaissant le pH du milieu réactionnel.

Le pH d'une solution aqueuse contenant des ions cyanure libres, en concentration moléculaire, est de 11,6. La concentration en ions cyanure libres dans une solution d'un complexe métallique de cyanure, devenant très faible, le pH est considérablement abaissé.

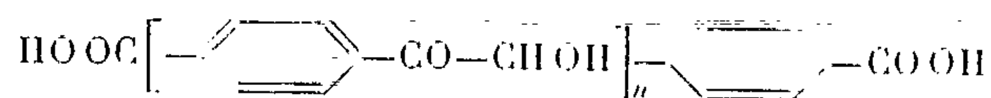
Un calcul classique fait pour différents complexes, nous a conduit à utiliser le complexe mercurique $[Hg(CN)_4]^{2-}$ dont le pH est de 7,5 à concentration 10^{-1} M.

La réaction est effectuée à la température ambiante sous argon dans un réacteur classique muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur étanche.

La solution alcoolique de téréphtaldéhyde, débarrassée de toute trace d'acide, est introduite lentement dans la solution aqueuse préalablement dégazée, contenant le complexe mercurique. Une coloration rouge apparaît. La durée totale de réaction est de 4 h.

La solution obtenue est traitée goutte à goutte par un excès d'acide chlorhydrique dilué. Le précipité obtenu est abondamment lavé à l'eau puis mis en solution dans l'acétone. Cette solution acétonique est filtrée et reprécipitée dans l'eau.

La poudre blanchâtre obtenue répond à la formule



avec n de l'ordre de 14.

Composition élémentaire (%) : théorique pour $n = 14$, C 70,51 ; H 4,43 ; trouvée, C 70,53 ; H 4,73.

La masse moléculaire théorique est de 2 044.

Indice d'acide théorique : 54,8 ; trouvé : 47.

Indice d'hydroxyle théorique : 384 ; trouvé : 374.

L'analyse spectrale infrarouge met en évidence :

la présence de groupements aromatiques à 6,22, 6,35 et 6,66 μ;

la substitution en position para entre 12 et 12,20 μ;

la bande alcool à 2,95 et 9,25 μ;

le groupement carbonyle à 5,90 μ.

Le rendement obtenu est de 33 %.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) R. C. Fuson et J. Corse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 975.

(2) J. Idris Jones et P. B. Tinker, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1286.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de copolymères greffés à l'aide de catalyseurs polycarbanioniques.* Note (*) de MM. **Jean Golé**, **Gilbert Goutière** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

Le polyvinylnaphtalène-sodium est un catalyseur de polymérisation anionique agissant par transfert électronique dans le cas du styrène et par addition dans le cas de l'oxyde d'éthylène. Dans ce dernier cas, des copolymères greffés ont pu être obtenus et caractérisés.

Dans une Note précédente, deux d'entre nous ([1]) ont montré que le polyvinylnaphtalène pouvait fixer les métaux alcalins et donner ainsi naissance à un polymère polycarbanionique. Sachant, par ailleurs, que les complexes d'association du type naphtalène-sodium sont capables d'amorcer la polymérisation de nombreux monomères, il y avait lieu de supposer qu'il en serait de même pour le polyvinylnaphtalène-sodium. On pouvait, *a priori*, se demander si les nouvelles chaînes macromoléculaires seraient ou non fixées au squelette initial du polyvinylnaphtalène. On sait, en effet, que le naphtalène-sodium agit en général sur les monomères vinyliques par transfert électronique; le naphtalène n'est donc pas incorporé aux chaînes macromoléculaires en cours de croissance.

En revanche, la carbonatation du naphtalène-sodium conduit à des acides dihydronaphtalène-dicarboxyliques ([2]), et selon des travaux récents, le naphtalène pourrait s'incorporer de la même manière à la chaîne, au cours des polymérisations oxanioniques de l'oxyde d'éthylène ([3]) et de l'octaméthyltétrasiloxane ([4]).

Nos essais de polymérisation ont été effectués avec le styrène, d'une part et avec l'oxyde d'éthylène de l'autre. Si le comportement initiateur du polyvinylnaphtalène-sodium est comparable à celui du naphtalène-sodium les deux monomères se polymériseront sous son action, mais des copolymères greffés ne pourront être obtenus que dans le deuxième cas. Des mesures de la masse moléculaire nous permettront de caractériser les polymères obtenus et de déterminer s'il y a eu greffage.

1. *Polymérisation du styrène.* — Le polyvinylnaphtalène-sodium a été préparé par la méthode indiquée dans notre précédente Note ([1]), en atmosphère d'argon, dans le tétrahydrofuranne anhydre. Lors de l'addition du styrène, le milieu réactionnel vire du vert au rouge, et la polymérisation est quantitative en peu d'instants, même à basse température. Les résultats sont consignés au tableau I. La masse moyenne calculée a été déterminée en admettant que l'initiation a lieu par transfert électronique sur le monomère et dimérisation subséquente ([5]).

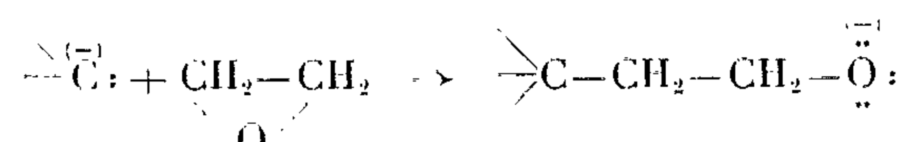
TABLEAU I.

N°	Polyvinyl-naphtalène (g).	% Sodation.	Styrène (g).	$\overline{M}_n$ calculée.	$\overline{M}_w$ Diffusion de lumière.
I...............	0,065	70	30	200 000	230 000
II...............	0,065	70	45	300 000	325 000

L'accord est satisfaisant entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de la masse moléculaire, compte tenu du fait qu'il s'agit de deux valeurs moyennes différentes et de ce que la polydispersité de tels échantillons est faible. La polymérisation du styrène par le polyvinylnaphtalène-sodium ne conduit donc pas à la formation de copolymères greffés.

2. *Polymérisation de l'oxyde d'éthylène.* — Le polymère sodé est préparé de la même façon que précédemment. On ajoute à — 50°C un excès d'oxyde d'éthylène. La coloration verte du polymère disparaît lentement, ce qui prouve qu'il y a désactivation des centres carbanioniques. La viscosité du milieu croît simultanément, ce qui traduit l'association, en milieu tétrahydrofuranne, des fonctions alcoolates. Le polymère ainsi traité par l'oxyde d'éthylène est soluble dans le méthanol et dans l'eau, et sa masse moléculaire est de l'ordre de 140 000, c'est-à-dire voisine de celle du polymère initial. On voit donc que l'oxyde d'éthylène se fixe sur la chaîne de polyvinylnaphtalène, et que les propriétés de ce polymère se trouvent modifiées par les groupes polaires qui s'y sont fixés.

Dans les conditions indiquées plus haut, l'oxyde d'éthylène ne se polymérise pas : Seule la réaction de désactivation carbanionique par l'oxyde d'éthylène est susceptible de se dérouler à basse température :



A chaud, les groupes alcoolates formés sont eux-mêmes capables d'amorcer la polymérisation de l'oxyde d'éthylène; pour obtenir des chaînes polyoxyéthylène plus longues nous avons donc opéré de la façon suivante : le polyvinylnaphtalène-sodium en solution dans le tétrahydrofuranne est introduit dans un tube. On y ajoute à — 50°C de l'oxyde d'éthylène en excès et le tube est scellé. On le chauffe ensuite très progressivement jusqu'à +80°C et on le maintient à cette température pendant deux jours. On constate que le milieu s'est gélifié et que le rendement de la polymérisation dépasse 80 %. Le polymère obtenu est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Son spectre infrarouge comporte les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions éther-oxyde et alcool.

La masse moléculaire de ce polymère, déterminée par diffusion de la lumière en solution dans le méthanol, est de 550 000 ([6]), alors que le polyvinylnaphtalène de départ avait une masse moléculaire de 140 000.

D'autre part, la viscosité intrinsèque du polymère, mesurée dans l'eau à 20°C, est de 98, très inférieure à ce qu'on pouvait attendre pour un polyoxyéthylèneglycol linéaire [7]. Il y a donc eu formation d'un copolymère greffé, la chaîne de polyvinylnaphtalène portant un nombre élevé de greffons oxyéthylène.

De nouvelles études sont en cours afin de déterminer le nombre moyen de greffons par chaîne, la longueur moyenne des greffons, la proportion d'homopolyoxyéthylène et l'éventuelle dégradation dont aurait pu souffrir la chaîne de polyvinylnaphtalène au cours de la réaction de greffage.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) J. Golé et G. Goutière, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1067.
(2) Paul, Lipkin et Weissmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 116.
(3) D. H. Richards et M. Szwarc, *Trans. Far. Soc.*, 55, 1959, p. 164.
(4) M. Morton, A. Rembaum et E. E. Bostick, *J. Pol. Sc.*, 32, 1958, p. 530.
(5) M. Szwarc, *Nature*, 178, 1956, p. 1168.
(6) Il est à noter que le polyvinylnaphtalène, insoluble dans le méthanol, y est maintenu en solution par les greffons oxyéthylène.
(7) P. Rempp, *Thèse*, Strasbourg, 1957.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône et Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du chlorure de lithium à quatre molécules d'éthanol.* Note (*) de M. **Jean Loup Burgaud**, présentée par M. Paul Pascal.

Les conditions d'existence du solvate ClLi, $4C_2H_5OH$ sont précisées par l'étude de la courbe de solubilité du ClLi dans l'éthanol. Ce composé a donné lieu à des mesures de tensions de vapeurs et à quelques calculs thermodynamiques.

Le chlorure de lithium est purifié par dissolution sélective dans l'alcool isoamylique [(1), (2)].

L'éthanol « absolu » du commerce esr déshydraté. On prépare à cet effet, de l'éthylate de magnésium sur lequel on fait ensuite réagir l'alcool du commerce. $Mg(OH)_2$ précipité et l'on distille l'alcool C_2H_5OH sous atmosphère d'azote.

Le titre en eau est contrôlé par la méthode de Fischer. Il sera toujours inférieur à 0,1 % pour le sel et à 0,02 % pour l'éthanol. L'ensemble des manipulations est fait dans une hotte étanche dont l'air est désséché sur silicagel.

Pour déterminer la solubilité du chlorure de lithium dans l'éthanol, deux méthodes seront utilisées : méthode d'équilibre pour les températures supérieures à 25°C, et analyse thermique au-dessous de cette température. L'emploi de deux techniques différentes est imposé par la forme de la courbe : la très faible variation de la solubilité avec la température et l'existence d'un maximum nuisent à l'emploi de l'analyse thermique entre 25 et 60°C; d'autre part, pour les températures inférieures à 25°C, la méthode d'équilibre est d'application difficile (solutions très visqueuses, décantation lente, régulation moins précise de la température, prélèvement délicat de la prise d'essai).

Voici les résultats obtenus (erreur relative < 1 % au-dessus de 25°C et < 0,5 % en dessous de cette température).

Température (°C).	Solubilité Gp. 100 g solvant.	Phase solide.	Température (°C).	Solubilité Gp. 100 g solvant.	Phase solide.
10,2.........	15,58	Solvate	21,0.........	24,08	ClLi
13,2.........	16,79	»	24,0.........	24,87	»
15,6.........	17,91	»	28,5.........	24,98	»
16,5.........	18,10	»	31,4.........	25,36	»
18,3.........	19,84	»	40,5.........	25,71	»
19,4.........	20,25	»	48,5.........	25,47	»
20,+.........	21,39	»	53,1.........	25,27	»
20,4.........	22,70	»	57,6.........	25,04	»

La courbe qu'on peut tracer, montre l'existence d'un point de transition à 20°4, mais le composé intermédiaire formé (ClLi, $4C_2H_5OH$) est très proche de la congruence.

Notons que nos valeurs sont proches de celles proposées par Turner et Bissett ([3]), en 1913, mais nos conclusions seront différentes des leurs pour la température du point de transition.

Nous avons mesuré les tensions de vapeur du solvate ClLi, $4C_2H_5OH$ et de la solution ayant même composition que lui (au-dessus du point de transition 20°,4). Le composé est placé dans une ampoule qu'on scelle. On l'introduit dans un réservoir relié à un manomètre qui est soudé à une rampe à vide. Le mercure est distillé sous vide dans le manomètre. On casse l'ampoule et scelle le manomètre qui est placé dans un thermostat. On relève les niveaux de mercure en fonction de la température. Voici les résultats (erreur absolue $\leq$ 0,15 mm de mercure, hauteur h calculée pour du mercure à 0°C) :

Température (°C).	h (mm Hg).	Température (°C).	h (mm Hg).
0,85	6,60	20,0	16,17
3,3	7,13	21,2	17,33
4,9	7,83	22,4	18,75
7,2	8,14	25,0	21,91
9,2	8,85	29,9	28,92
11,1	9,31	35,1	39,50
13,1	10,53	40,1	52,00
15,0	11,69	45,0	68,20
17,2	13,52	49,8	88,09
19,2	15,25	55,1	115,30

La courbe donnant la pression en fonction de la température est très régulière et ne présente pas d'accident à 20°,4. L'association éthanol-sel du solide paraît donc subsister fortement en solution. Les liaisons intermoléculaires étant faibles dans le solide (cristaux mous et clivables, à bas point de fusion), la différence liquide-solide est très atténuée. La tendance à l' « échappement » des molécules d'éthanol au moment de la fusion ne varie donc pas brusquement, ce qui peut expliquer la croissance régulière de la pression en fonction de la température au voisinage de 20°,4. On observe d'autre part, une difficile réversibilité de la courbe. Les valeurs mesurées de la pression sont supérieures à celles trouvées antérieurement quand le composé a été chauffé à une température supérieure à celle de l'expérience. On suppose alors que la recombinaison alcool gazeux-sel anhydre est difficile et lente (les énergies de liaison entre alcool et sel dans la molécule du composé d'addition sont faibles). Dans ces conditions, les valeurs mesurées ne sont pas celles de l'équilibre entre ClLi, $4C_2H_5OH$, ClLi et C_2H_5OH (gazeux) à la température considérée; cet équilibre serait très long à atteindre. Cette hypothèse est vérifiée quand on mesure la pression en fonction du temps. Elle décroît lentement, mais elle est encore supérieure à la valeur initiale au bout de 34 h.

A l'aide des résultats ci-dessus nous avons calculé quelques grandeurs thermodynamiques relatives à la réaction de dissociation :



$$\mathrm{ClLi\,4C_2H_5OH}(s) \rightleftarrows \mathrm{ClLi}(s) + 4\,\mathrm{C_2H_5OH}(g).$$

Variation d'énergie libre standard : + 8,97 kcal à 20°, à 0,26 % près.

Variation d'enthalpie standard : + 39,35 kcal à 20°, à 10 % près.

Variation d'entropie standard : + 102,4 cal/degré/mole à 20°, à 13 % près.

Ces valeurs et les données bibliographiques nous ont permis de déterminer :

l'énergie libre standard de formation du solvate à 25°, — 261,5 kcal/mole;

l'enthalpie standard de formation du solvate à 25°, — 361,66 kcal/mole;

l'entropie standard de formation du solvate à 25°, — 181,5 cal/degré/mole.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) GOOCH, *Proc. Amer. Acad. arts Sc.*, 22, 1886, p. 177.

(2) CALEY et AXILROD, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 242, 1942, p. 14.

(3) TURNER et BISSETT, *J. Chem. Soc.*, 103, 1913, p. 1905 et 105, 1914, p. 1783.

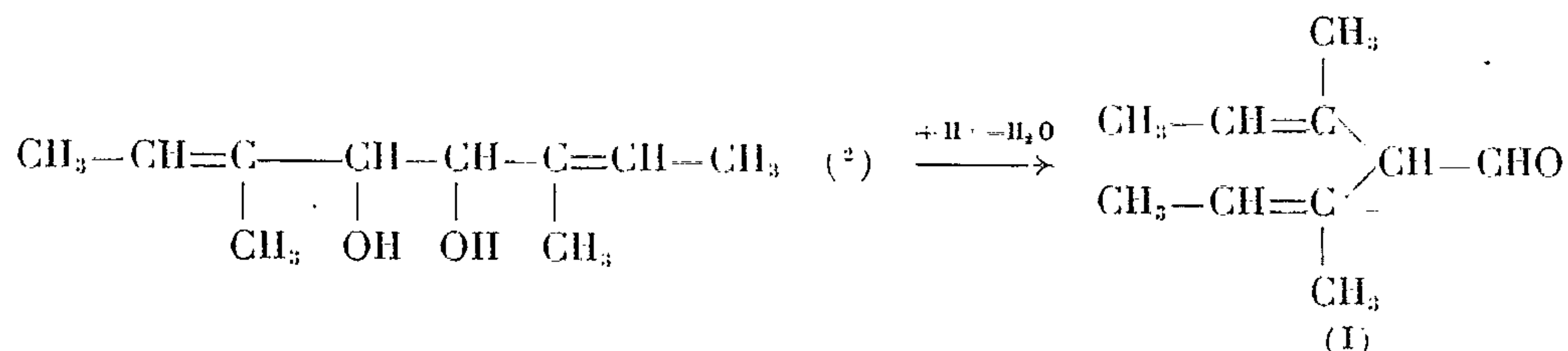
(*Centre de Recherches de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition des diméthyl-3.6, octadiène-2.6, diol-4.5, diastéréoisomères par les acides.* Note (*) de Mme **Sa-Le Thi Thuan**, présentée par M. Marcel Delépine.

La transposition pinacolique des glycols α-diéthyléniques, bisecondaires indiqués, donne surtout l'aldéhyde non conjugué attendu normalement.

Dans le cadre d'une étude sur la transposition des glycols α-éthyléniques, nous nous sommes proposé d'étudier la déshydratation par les acides, des glycols bisecondaires α, α'-diéthyléniques symétriques.

Il a été établi, dans une de nos précédentes Communications ([1]), que la transposition pinacolique des glycols tertiaires α, α'-diéthyléniques symétriques donne de meilleurs rendements avec l'acide sulfurique à 50 %. Pour les glycols bisecondaires, une étude systématique par les acides (oxalique, orthophosphorique, chlorhydrique, sulfurique) à différentes dilutions, nous a montré que les meilleurs résultats sont obtenus avec l'acide sulfurique concentré par contact à froid, puis entraînement à la vapeur. On obtient pour 20 g de glycol les fractions : 1° $É_{12}$ 80-81°, 3 g; 2° $É_{12}$ 88-90°, 12 g; 3° $É_{12}$ 100-102°, 1 g. Soit un rendement total de 85 %.



La première fraction est sans doute une cétone infrarouge : 1 720 et 1 660 cm^{-1}; absence de la bande à 2 700 cm^{-1}, à peine 18 % du produit transposé.

La deuxième fraction constitue la majeure partie du produit de transposition, soit 75 %.

On obtient préférentiellement l'aldéhyde non conjugué. $É_{12}$ 88-90°; d_{22}^{4} 0,892; n_{22}^{D} 1,4685; R. M. calculée : 47,47 pour 47,43 trouvé; spectre infrarouge : ν(CHO) = 1 720 et 2 670 cm^{-1}; ν(—CH=C<) 1 660 et 820 cm^{-1}; ν(C=C) = 1 615 cm^{-1}; donc c'est un aldéhyde éthylénique, avec de l'ordre de 5 % du produit conjugué, d'après le rendement en dinitro-2.4 phénylhydrazone.

On obtient en effet deux de ces dérivés : 1° l'un jaune, le plus abondant, F 150-151° λ_{max} = 358 mμ, ε = 10 800. $C_{16}H_{20}O_4N_4$, calculé %, C 57,82; H 6,07; N 16,86; trouvé % C 57,95; H 6,17; N 17 02; 2° l'autre rouge F 147-148°, λ_{max} = 384 mμ, ε = 15 800. $C_{16}H_{20}O_4N_4$, calculé %, C 57,82; H 6,07; N 16,86; trouvé %, C 57,62; H 6,23; N 16,72.

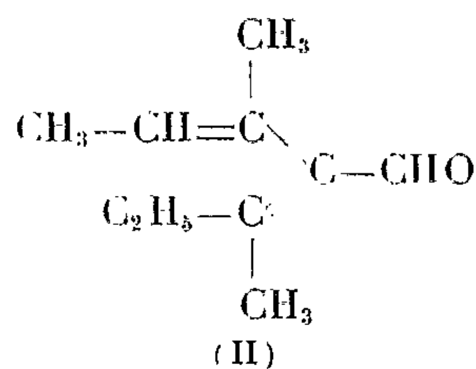
Semi-carbazone : F 131-132°, $C_{11}H_{19}ON_3$, calculé %, C 63,12; H 9,15; N 20,08; trouvé %, C 62-82; H 9,22; N 20,50; d'après le rendement obtenu, ce dérivé correspond à l'aldéhyde non conjugué (I).

L'hydrogénation par le nickel de Raney dans l'alcool additionné de quelques gouttes de soude permet d'aboutir à l'alcool saturé, après fixation de 3 mol d'hydrogène $C_{10}H_{22}O$: $É_{12}$ 106-107°; n_{22}^{D} 1,448; d_{22}^{4} 0,835; I. R. : ν (OH) = 250 et 1 035 cm^{-1}.

L'oxydation de l'aldéhyde par l'oxyde d'argent donne un acide biéthylénique $É_{12}$ 138-140°, I. R. : 1 710, 1 410 et 940 cm^{-1}. Par hydrogénation sur platine d'Adams de cet acide, il y a fixation de deux molécules d'hydrogène; on obtient un acide saturé $É_2$ 110°; n_D^{18} 1,443; d_4^{18} 0,947 : $C_{10}H_{20}O_2$, calculé %, C 69,72; H 11,70; trouvé %, C 69,35; H 11,24. La masse moléculaire par dosage d'acidité est de 180, théorie 172. Cet acide est caractérisé par son amide F 95-96°, obtenu par l'intermédiaire de son chlorure d'acide et ensuite purifié par chromatographie. $C_{10}H_{21}ON$, calculé %, C 70,12; H 12,36; N 8,18; trouvé % C 70,28; H 12,10; N 8,19.

L'obtention d'acétaldéhyde, caractérisé par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone F 147° ([3]) par ozonisation de l'aldéhyde biéthylénique, confirme l'existence des groupements éthylidènes.

La catalyse sur oxyde de zinc, des glycols α-diéthyléniques, bisecondaires symétriques, mentionnés ci-dessus, nous donne l'aldéhyde aliphatique conjugué (II) et l'aldéhyde sans doute cyclique dont l'étude de structure paraîtra dans une prochaine communication.



(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) J. WIEMANN et Mme SA-LE THI THUAN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1537.

(2) Mme TACAIL, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1956.

(3) SHRINER, FUSON et CURTIN, *The systematic Identification of organic compounds*, Wiley, New York, p. 283.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

GÉOLOGIE. — *Déterminations d'âges absolus dans le Nord du Massif armoricain.* Note (*) de MM. Maurice-Jacques Graindor et Gérald-Joseph Wasserburg, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les résultats rapportés ici font apparaître l'existence de plusieurs périodes distinctes de formation de granites dans le Nord du Massif armoricain, 545 à 500 M. A., 410 et 290 M. A.

Nous avons recueilli une vingtaine d'échantillons de granites et de roches cristallophylliennes dans le Nord du Massif armoricain, en vue d'en établir l'âge qui est d'une importance primordiale pour la chronologie de la géologie régionale. Nous rapportons ici plusieurs des résultats obtenus.

La méthode. — Les déterminations d'âge furent effectuées sur plusieurs roches ignées et métamorphiques provenant de Normandie et de Bretagne septentrionale, en utilisant les méthodes ^{87}Sr-^{87}Rb et ^{40}A-^{40}K. Les mesures concernant le strontium, le rubidium et l'argon furent faites en recourant aux techniques de dilution isotopique. La précision du taux radiogénique fils-père pour les échantillons hautement radiogéniques est de 3 %; pour de tels échantillons, l'erreur sur une double expérimentation est inférieure à 2 %. Mais, pour les échantillons qui ne sont radiogéniques qu'à 10 %, les erreurs sont considérablement plus grandes, l'exactitude n'étant plus que de 8 %.

Les mesures du strontium et du rubidium furent faites sur une source solide d'un spectromètre de masse avec un rayon de courbure de 30,5 cm (technique du dépôt d'une émission thermoionique en surface avec filament unique), celles de l'argon au moyen d'un appareil à gaz avec un rayon de courbure de 15,3 cm. Le potassium fut mesuré avec le photomètre à flamme de « Perkin-Elmer », utilisant un étalon interne au lithium. Les constantes radioactives employées pour ces calculs sont :

$$\lambda_{^{87}Rb} = 1.39.10^{-11} y^{-1}, \qquad \lambda_e = 0,585.10^{-10} y^{-1}, \qquad \lambda_\beta = 4,72.10^{-10} y^{-1}.$$

On a pris pour valeur de l'abondance isotopique de ^{40}K : $1,19.10^{-4}$ et pour celle de la composition isotopique normale du strontium $^{87}Sr/^{88}Sr = 0,0843$; $^{86}Sr/^{88}Sr = 0,1194$.

Les mesures. — *Granite d'Athis.* — L'échantillon provenant d'une grande carrière de Pont-Érambourg (Orne) contenait à la fois de la biotite et de la muscovite, celle-ci en plus faible proportion et en relation de réaction avec la biotite; les feldspaths étaient quelque peu séricitisés. Les déterminations d'âge furent faites par les deux méthodes (argon et strontium) sur la biotite et la muscovite pures, détachées de la roche. Quant au microcline isolé, le taux Rb/Sr était défavorable pour la détermination d'âge.

Granite de Carolles-Vire. — Échantillon provenant d'une carrière au Nord de Sartilly (Manche). Les seules pegmatites observées dans cette carrière étaient une très faible venue contenant de la muscovite finement grenue et de la tourmaline. La roche ayant un très fort rapport Rb/Sr, il était possible de mesurer par la méthode du strontium sur la « roche totale ».

Granite de Chausey. — Échantillon provenant d'une carrière abandonnée de la Grande Ile. Les âges donnés par le strontium ont été mesurés et sur la biotite, et sur le microcline isolés. Les résultats sur le microcline sont sujets à erreur du fait que le ^{87}Sr n'est radiogénique qu'à 5 %. On pourrait toutefois admettre, dans les limites de l'incertitude expérimentale, que le résultat s'accorde avec l'âge de la biotite.

Gneiss et granite d'anatexie du massif de Saint-Malo. — Nous avons récolté, d'une part des échantillons de pegmatite et de granite dans la carrière Saint-Joseph, au Sud-Est de Saint-Malo, d'autre part des gneiss provenant d'une profonde excavation due aux travaux du génie civil dans le port de Saint-Malo. L'âge de la pegmatite fut mesuré sur la muscovite, et celui du granite sur la biotite. La muscovite a donné un âge nettement plus ancien que la biotite; cet âge est celui de la pegmatite recueillie dans le granite de Carolles-Vire. Dans le gneiss du port, la biotite a donné un âge très voisin de la biotite du granite de la carrière Saint-Joseph.

Granite de Barfleur. — Des échantillons de biotite et de microcline furent extraits de ce matériel; le microcline ayant un taux Rb/Sr défavorable n'a pu être utilisé. L'âge de la biotite, par contre, a montré que ce granite est le plus jeune des roches étudiées ici.

RÉSULTATS :

I. — *Méthode strontium-rubidium.*

Roche.	Minéral.	Rb (.10⁻⁶).	$^{87}Sr^*$ (10⁻⁸ mol/g).	$\frac{^{87}Sr^*}{^{87}Sr}$.	Age (M. A.).
Granite d'Athis.........	Biotite	395	0,982	0,5	545±11
	Muscovite	160	0,364	0,08	503±60
» de Chausey.....	Microcline	301	0,629	0,05	461±80
	Biotite	681	1,67	0,8	540±11
Granite de Carolles-Vire :					
Pegmatite...........	Roche totale	312	0,718	0,5	508±10
Massif de Saint-Malo :					
Pegmatite...........	Muscovite	234	0,538	0,2	509±11
Granite.............	Biotite	473	0,861	0,5	402± 8
Gneiss..............	»	411	0,781	0,5	420± 9
Granite de Barfleur.....	»	1,250	1,65	0,5	292± 6

II. — *Méthode argon-potassium.*

Roche.	Minéral.	K %.	^{40}A (c. c. stp.).	$\frac{^{40}A^*}{^{40}A}$.	Age (M. A.).
Granite d'Athis.........	Biotite	5,31	1,18.10⁻⁴	0,95	489±10
	Muscovite	5,73	1,32 »	0,95	531±11
» de Saint-Malo...	Biotite	7,45	1,14 »	0,94	349± 7

CONCLUSIONS. — Les résultats présentés dans cette Note indiquent que les granites d'Athis, Chausey, Carolles-Vire, sont sensiblement de même âge, si l'on considère les deux groupes de résultats : 510 et 540 M. A.

L'âge stratigraphique auquel correspondent ces données offre quelque incertitude, du fait des difficultés inhérentes à la définition de la base du Cambrien et du manque d'âges absolus connus dans des horizons stratigraphiques identifiés dans le Cambrien inférieur. Nous avons antérieurement montré (1) que le poudingue de la base du Cambrien normand est discordant sur le granite d'Athis, et conclu que ce granite était précambrien en nous référant à l'âge cambrien inférieur des calcaires de Carteret (Manche) (2). Nous constatons aujourd'hui que, si ce granite est plus ancien que l'Ordovicien moyen dont on sait que l'âge absolu trouvé dans des bentonites (3) est de 450 M. A., cet âge se rapproche par ailleurs des 525 M. A. trouvés pour le granite de Wichita (Oklahoma, U. S. A.). Enfin on a trouvé pour l'Éocambrien-Cambrien inférieur, l'existence d'une activité métamorphique de 490 M. A. (4) dans les formations cristallophylliennes du Dalradian (Écosse) et de Connemara (Irlande).

Les datations concernant les granites du Bocage Normand nous incitent à envisager une évolution métamorphique assez complexe s'étendant, au-delà du Précambrien supérieur, jusqu'au Cambrien moyen.

De cette période probablement complexe, se séparent nettement les résultats concernant l'âge des migmatites du massif de Saint-Malo (420-400 M. A.) et celui du granite de Barfleur (290 M. A.) qui se situe dans le voisinage de l'important accident chevauchant de la région de Cherbourg (5).

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) M.-J. GRAINDOR, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 504.

(2) A. BIGOT, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1237.

(3) G. TILTON, G. EDWARDS, J. ADAMS et H. FAUL, *Carnegie Institution of Washington Annual Report*, 1960.

(4) GILETTI et al., *Ann. New-York Acad. Sc.*, 91, 1961, art. 2.

(5) M.-J. GRAINDOR, *Bull. Soc. Linn. Normandie*, (10), 1, 1960, p. 9.

(*California Institute of Technology*
et *Laboratoire de Géologie, Collège de France, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur le Tournaisien, grâce aux forages de Tournai et de Leuze (Belgique).* Note (*) de M. **Robert Legrand**, transmise par M. Gaston Delépine.

Le Tournaisien, division inférieure du système Carbonifère, a été défini en Belgique dans la région de Tournai. Plus d'une centaine de carrières exploitaient les calcaires de cette formation à la fin du siècle dernier, lorsque L. de Koninck publia ses travaux sur la faune qui y avait été recueillie.

Le Tournaisis appartient au flanc septentrional de la structure tectonique hercynienne appelée bassin de Namur. Le Tournaisien y est ramené au jour, suivant l'axe d'un large anticlinal, allongé d'Ouest en Est et compartimenté par des coulissages longitudinaux. Cette structure anticlinale est rajeunie par la surrection qui affecte le Mélantois, en France, et le Tournaisis, en Belgique, depuis la fin du Tertiaire. L'érosion résultant de ce rajeunissement a dégagé l'axe anticlinal aux environs de Tournai.

Les travaux ultérieurs des géologues belges et français ont démontré que, seule, l'assise supérieure du Tournaisien était visible à Tournai. Quelques indications sur la lithologie et la faune de l'assise moyenne avaient été fournies cependant par deux sondages exécutés sous le niveau le plus inférieur du gisement exploité.

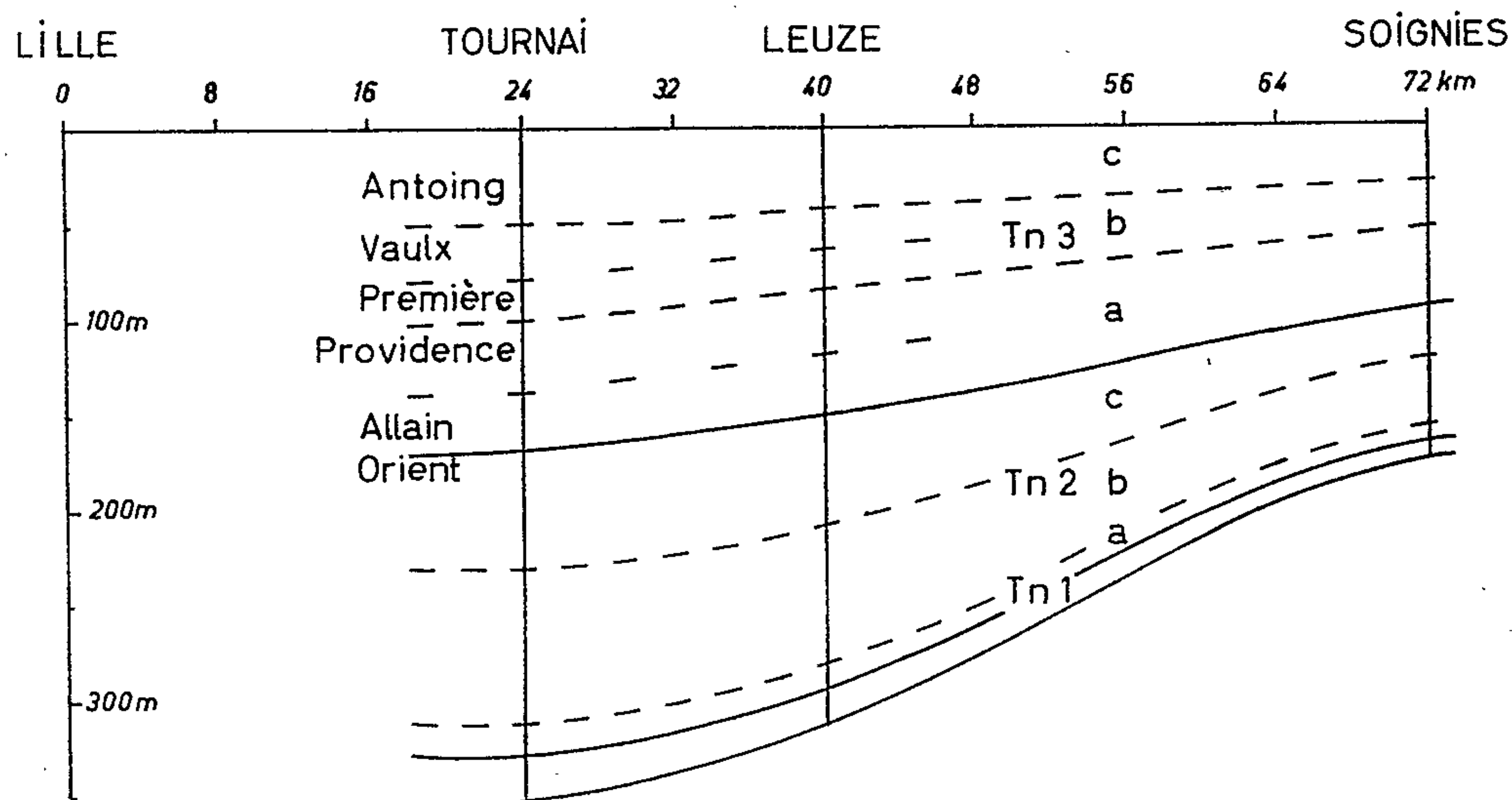
La reconnaissance du Tournaisien moyen et inférieur sous Tournai, n'a eu lieu qu'en 1960, grâce à un forage carotté poursuivi par le Service géologique de Belgique. Le même Service réalise un autre forage de reconnaissance stratigraphique un peu au Sud de la ville de Leuze, 16 km à l'Est de Tournai. Ce forage, débuté dans le Viséen inférieur, a traversé la totalité du Tournaisien et se poursuit dans le Dévonien supérieur.

Le Tournaisien totalise plus de 350 m à Tournai et 315 m à Leuze. L'assise inférieure, Tn 1 ([1]) est puissante de 21 m à Tournai et de 18 m à Leuze. Elle débute par des grès très carbonatés, straticulés, qui passent vers le haut à des dolomies, puis à des calcaires. L'assise, de caractère littoral, débute par des sédiments repris au Famennien. On ne peut y établir, de façon valable, une distinction entre les « Couches d'Etrœungt », Tn 1 *a*, et le « Calcaire d'Hastière », Tn 1 *b*.

L'assise moyenne débute par des schistes noirs épais de 18 m à Tournai et de 16 m à Leuze. Ces schistes constituent le niveau Tn 2 *a* connu dans le bassin de Dinant sous le nom de « Schistes à *Spiriferellina peracuta* ». Le niveau Tn 2 *b*, caractérisé par le « Calcaire de Landelies » est constitué par des calcaires crinoïdiques à lits et lumachelles de Brachiopodes, avec des bancs de calcschistes et des lits de schistes foncés. Ce niveau a 85 m à Tournai et 74 m à Leuze. Le niveau supérieur, Tn 2 *c*, dont le type est constitué par les « Calcschistes de Maredsous », est formé de schistes

calcareux et de calcschistes foncés, riches en Brachiopodes, entremêlés d'innombrables lames et linéoles calcaires. Son épaisseur est de 60 m à Tournai et de 58 m à Leuze où il est relativement plus schisteux. L'ensemble de l'assise totalise donc 163 m à Tournai et 148 m à Leuze. Son sommet avait été atteint à Tournai par les puits de la carrière de l'Orient. Toute l'assise est d'une richesse faunique exceptionnelle. La faune est celle d'une mer peu profonde. Les accumulations de coquilles, sans cesse répétées, témoignent d'eaux très agitées.

L'assise supérieure a été traversée dans sa totalité, de 292 à 441 m, au forage de Leuze. Le forage de Tournai a débuté dans les niveaux inférieurs du gisement carrier. Le Tn 3 est épais de 170 m à Tournai et de



Le Tournaisien du Tournaisis.

149 m à Leuze. Le niveau inférieur, Tn 3 *a*, dont le type est le « Calcaire d'Yvoir », est formé de calcaires tantôt peu crinoïdiques, tantôt très crinoïdiques, avec cherts sporadiques. Un niveau de calcaire à nombreux cherts, épais de 2 à 3 m, partage cette formation. La partie inférieure constitue le « Calcaire d'Allain » et la partie supérieure le « Calcaire de la Providence ». L'ensemble de ces deux termes atteint 70 m à Tournai et 63 m à Leuze. A Leuze, comme dans l'ensemble de la Belgique, la partie supérieure est dolomitique; ce n'est pas le cas à Tournai. Le niveau moyen, Tn 2 *b*, est constitué par le « Petit Granit », type de calcaire résultant de l'accumulation d'articles de Crinoïdes dont le squelette a été totalement dissocié. A Tournai comme à Leuze, le calcaire est moins pur et la rencontre de cherts est fréquente dans la moitié supérieure. On a distingué une partie inférieure, très crinoïdique, le « Calcaire de Pont à Rieu » et une partie supérieure, moins crinoïdique, avec cherts, le « Calcaire de Vaulx ». L'ensemble totaliserait 50 m à Tournai et 45 m à Leuze. Le niveau supérieur,

Tn 3 c, dont le type est le « Calcaire de Leffe », est formé par des calcaires bien lités, plus sombres, pratiquement dépourvus de Crinoïdes. Il est connu dans le Tournaisis sous le nom de « Calcaire d'Antoing ». Il y en aurait 50 m à Tournai et 41 m à Leuze, où les deux tiers supérieurs sont dolomitisés.

Il faut attribuer au Viséen inférieur, le « Calcaire de Gaurain-Ramecroix ». A Leuze, plusieurs exemplaires de *Pericyclus impressus* ont été identifiés dans les couches les plus inférieures de ce niveau.

En conclusion, les forages de Tournai et de Leuze ont révélé le Tournaisien moyen et inférieur du Tournaisis. Ces forages justifient les divisions stratigraphiques établies dans le bassin de Dinant. Le forage de Leuze permet de préciser les corrélations du Tournaisien supérieur. Ces forages confirment la plus grande subsidence du Tournaisis durant le Tournaisien moyen et supérieur. Pour mémoire, l'épaisseur du Tournaisien est déjà réduite de moitié dans la région de Soignies, à 50 km à l'Est de Tournai. L'accumulation des sédiments a toujours été suffisamment rapide pour qu'elle s'effectue dans la zone agitée d'une mer très peu profonde.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) Ces notations sont celles de la Carte Géologique de Belgique.

(Service Géologique de Belgique.)

GÉOPHYSIQUE. — *Une méthode pour mesurer les températures à l'intérieur d'un Inlandsis.* Note (*) de M. **Karl Philberth**, présentée par M. Jean Coulomb.

Projet de forage thermique par sonde à chauffage électrique, le fil apportant l'énergie électrique se trouvant initialement dans la sonde à partir de laquelle il se déroule. Une profondeur de 3 000 m serait atteinte en quelques mois.

Un calcul précis des mouvements à l'intérieur de l'Inlandsis groenlandais ou antarctique nécessite la connaissance des conditions de température qui y règnent ([1]). Or celles-ci sont encore très peu connues.

Des forages mécaniques et thermiques ont pénétré jusqu'à quelques centaines de mètres en profondeur. C'est peu à côté des profondeurs (plus de 3 000 m) dont les températures sont particulièrement intéressantes. Dans les forages thermiques actuels la profondeur accessible est limitée par la longueur des fils auxquels la sonde est suspendue. Il est impossible de chauffer électriquement des fils de quelques kilomètres de longueur de manière que la sonde ne soit pas prise dans la glace.

B. Philberth et moi-même avons imaginé une sonde thermique (*voir* la figure) qui, selon nos calculs détaillés, serait capable de pénétrer jusqu'au bedroc, même aux endroits où l'épaisseur de la calotte est maximale. Le principe est le suivant : le fil apportant l'énergie électrique se trouve initialement dans la sonde à partir de laquelle il se déroule. Au-dessus de la sonde le fil peut donc être pris dans la glace. Après la mesure, la sonde reste pour toujours enfermée dans la glace; les mesures sont transmises par les fils à la surface. Les sondes seraient d'un prix modéré de sorte qu'une expédition moderne soit en mesure d'en utiliser une centaine.

Voici un calcul approché montrant que cette idée est réalisable en principe :

Pour atteindre en 4 mois le bedroc (3 300 m de profondeur) la sonde doit avoir une vitesse de 0,03 cm.s^{-1}. Or 100 cal sont nécessaires à la fusion de 1 ml de glace froide. Ainsi pour une sonde de 40 cm^2 de section transversale cette vitesse est atteinte pour une énergie de 500 W. Cette énergie est transmise par deux fils séparés de cuivre émaillé. On peut y faire passer un courant alternatif de 1200 V, symétriquement par rapport au potentiel de la glace, grâce aux propriétés isolantes de celle-ci. Si l'on prend pour la section transversale des fils 0,17 mm^2, la résistance électrique de l'ensemble, pour une longueur de 6 600 m, est 700 Ω. Si donc on envoie 1 A dans le circuit, la chute de tension dans les fils est 700 V. Il reste 500 V pour le chauffage de la partie inférieure de la sonde; d'où les 500 W nécessaires à la fusion. L'ensemble du fil a un volume net de 1100 ml. Prenons pour son volume brut 4 000 ml et pour la section transversale

disponible de la sonde 30 cm². Une sonde de 1,5 m de longueur (avec la tête contenant la résistance pour la fusion et l'appareil de mesures) peut contenir tout le fil. Les deux bobines de fil dans la sonde peuvent être placées l'une sur l'autre ou l'une à côté de l'autre.

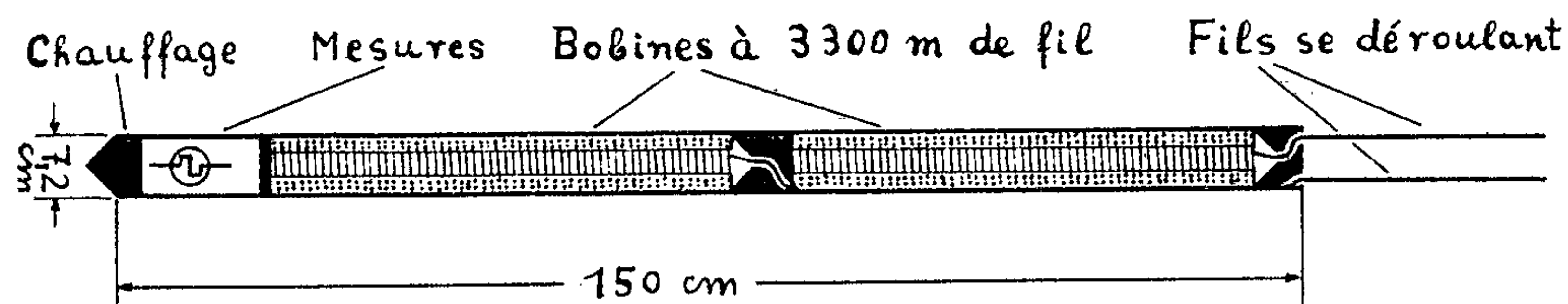
La conductibilité électrique de la glace est fonction de la température. Elle pourrait servir à mesurer cette température; mais il vaut mieux utiliser, soit la résistance de chauffage elle-même, soit une résistance séparée, pendant que la résistance de chauffage est mise hors circuit par un relais électromagnétique ou électronique. Après cette interruption la température de la sonde tend, à partir de la température de fusion, vers la température T_0 de la glace vierge. La différence ΔT entre la température de la sonde et la température T_0 est une fonction du temps t écoulé depuis l'interruption du chauffage. Cette fonction $\Delta T(t)$ ne peut être calculée que sous des conditions idéalisées. Si l'on admet que la sonde se réduise à un point et que les propriétés de la glace soient indépendantes de la température, on trouve

$$\Delta T < \frac{1}{4\pi\sqrt{2}} \frac{\dot{q}}{v Y t} + \varepsilon,$$

où :

$\dot{q}$ est la puissance de chauffage;
v la vitesse de la sonde pendant la période de chauffage;
Y la conductibilité calorifique;

et où ε diminue exponentiellement avec le temps; pour les cas pratiques il est sans influence notable.



Pour $t > 1$ jour on trouve avec les valeurs prises pour exemple ($\dot{q} = 500$ W; $v = 0{,}03$ cm/s; $Y = 4.10^{-3}$ cal/°C.s.cm) la relation approximative

$$t\,\Delta T \approx 0{,}5 \text{ degrés.jours.}$$

D'où :

pour $t = 1$ jour, $\Delta T \approx 0{,}5$°C;
pour $t = 5$ jours, $\Delta T \approx 0{,}1$°C.

Il est recommandable de remplir les interstices des bobines de fil avec un liquide antigel pour éviter que les bobines ne soient endommagées par la congélation de l'eau pendant la phase des mesures.

La profondeur de la sonde pourrait être mesurée au moyen de la capacité des fils, ou par la pression hydrostatique, ou par une méthode séismique à

l'aide d'un microphone dans la sonde qui enregistrerait une détonation de surface.

Le fait suivant est très favorable : aussi longtemps que le fil se trouve encore partiellement à l'intérieur de la sonde il provoque par sa résistance ohmique un échauffement supplémentaire (au début 700 W) des parois latérales de la sonde, et celle-ci ne peut se fixer par congélation à la glace. Lorsque le fil est presque entièrement déroulé l'échauffement supplémentaire ne se produit plus; mais alors la sonde se trouve déjà à une grande profondeur où la température est proche du point de fusion et où elle ne risque plus d'être immobilisée par congélation.

Les expéditions modernes disposent d'éoliennes qui débitent à peu près l'énergie électrique nécessaire à la sonde (1200 W).

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) G. DE Q. ROBIN, *J. Glaciol.*, 2, n° 18, 1955, p. 523-532.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur l'évolution nucléaire chez les Ustilaginées.* Note (*) de Mme **Panca Heim**, présentée par M. Roger Heim.

Les travaux poursuivis jusqu'ici sur les Ustilaginées ont porté surtout sur la germination des chlamydospores sur divers milieux nutritifs artificiels, solides ou liquides, ou tout simplement dans l'eau. Ces travaux à caractère génétique et expérimental n'ont pas résolu les questions principales posées par ces Champignons. On ne peut pas dire d'une façon certaine quel rôle jouent les anastomoses qui s'établissent entre les sporidies ou entre les cellules du promycélium, ou entre une sporodie et une cellule promycélienne.

On admet théoriquement que les anastomoses traduisent le mécanisme grâce auquel une cellule passe à l'état binucléé à partir de deux cellules uninucléées. Ces dernières peuvent s'anastomoser par un tube de communication ou par la formation d'une ouverture dans la membrane de deux cellules contiguës.

Pour certains auteurs les anastomoses n'ont aucun rapport avec la sexualité et ne représentent qu'un phénomène végétatif lié aux conditions défavorables. Mais ces auteurs ne signalent pas à quel moment et de quelle façon apparaissent les premières cellules binucléées. Pour d'autres, il s'agirait d'une plasmogamie et les deux noyaux des cellules anastomosées s'accoleraient sans se confondre jusqu'à la formation des chlamydospores où les noyaux se fusionneront. Il a été répondu à cela que l'état établi par une anastomose ne semble pas se continuer jusqu'à la fécondation caryogamique, des fusions conjuguées n'ayant pas été observées; de plus, ces anastomoses n'ont pas un caractère constant, elles peuvent apparaître ou non, selon le milieu employé. On admet même que les chlamydospores peuvent se former aux dépens d'une cellule uninucléée sans fusion préalable.

Le désaccord règne aussi sur l'endroit où s'effectue la première division du noyau double, dans la chlamydospore ou dans le promycélium et aussi sur le moment où s'accomplit la réduction chromatique, à la première ou à la deuxième division.

Quant à la structure des noyaux et à leur division comme au comportement chromosomique, les renseignements sont presque nuls.

Toutes ces considérations nous ont incitée à reprendre l'étude caryologique de ces Champignons. Grâce aux méthodes cytologiques modernes, surtout à la méthode de Feulgen, après fixation au liquide de Helly, et au très grand nombre de préparations examinées, portant sur plusieurs espèces, nous avons obtenu des résultats intéressants qui comblent quelques lacunes dans nos connaissances relatives à ce difficile sujet.

Les observations ont été faites sur du matériel récolté dans la nature. Nous avons suivi la vie normale, la vie parasitaire et non artificielle du champignon, de la sporidie jusqu'à la formation de la chlamydospore.

Dans la présente Note nous résumerons les faits acquis sur l'ensemble des espèces étudiées et notamment sur l'*Ustilago violacea* (Pers.) Roussel, dont les chlamydospores simples forment une masse pulvérulente noire, « le charbon », qui remplace la cavité staminale chez le *Silene inflata*, le *Tuburcinia violæ* (Sow.) Liro, qui produit des boursouflures sur les feuilles des violettes et dont les spores agglomérées sont entourées de filaments stériles, et le *Sorosporium melandryi* Sydow qui provoque des tumeurs sur les bourgeons floraux de *Melandrium album*.

Les chlamydospores se forment en général à l'extrémité des filaments qui se renflent en une vésicule grossissante et se séparent du reste par une cloison. Cette vésicule binucléée, remplie d'un cytoplasme dense, ne tardera pas à s'entourer d'une membrane épaisse. Sous cet aspect, cette cellule peut se conserver longtemps. Contrairement à ce qu'il a été dit jusqu'ici, les chlamydospores ne sont pas uninucléées. Sur la grande quantité des spores examinées, le taux de cellules uninucléées est très faible par rapport à celui des chlamydospores binucléées. Les deux noyaux de la spore sont situés côte à côte, l'un sur l'autre, et parfois leur superposition donne l'illusion d'un seul noyau. La fusion nucléaire ne se réalise que peu de temps avant la germination. Le volume du noyau de fusion est alors deux fois plus élevé que celui des noyaux sexuels.

Après un court état de repos nécessaire à sa maturation, la chlamydospore germe et ce moment est marqué par une augmentation de la chromaticité du noyau. La paroi de la spore se déchire (*Ustilago*, *Tuburcinia*) ou dégénère par gélification (*Sorosporium*) libérant ainsi le contenu, cytoplasme et noyau. Les divisions sont rapides. La prophase méiotique montre nettement les chromosomes sous forme de granules ou de courts bâtonnets, de tailles inégales, 6 chez l'*Ustilago* et le *Tuburcinia*, 8 chez le *Sorosporium*. Ce sont des chromosomes doubles qui se séparent à la métaphase. De très belles images d'anaphases montrent 12 ou 16 petits chromosomes, selon l'espèce, se dirigeant en deux groupes vers les pôles opposés. Une deuxième, troisième et souvent une quatrième division ont lieu. Après celles-ci, qui sont simultanées, le cytoplasme se condense autour de chaque petit noyau. A la fin, les trabécules cytoplasmiques qui reliaient encore les noyaux disparaissent et des éléments uninucléés sont mis en liberté. Ces éléments ou sporidies, arrondis ou un peu allongés chez l'*Ustilago* et le *Tuburcinia*, filiformes chez le *Sorosporium* ne tarderont pas à s'unir par deux pour former une cellule binucléée qui s'entoure d'une membrane. Cette cellule va donner le mycélium. L'activité nucléaire est intense dans les jeunes hyphes qui se ramifient, parfois abondamment, se cloisonnent, les noyaux et le cytoplasme émigrent vers les extrémités laissant parfois des articles presque vides de tout contenu. Le nombre des noyaux par

article n'est pas constant et varie, au hasard, de un à plusieurs. C'est à la fin de la vie végétative que se différencient surtout les cellules binucléées fertiles, lesquelles, en s'arrondissant et s'entourant d'une membrane épaisse, deviendront les chlamydospores.

Les deux noyaux sexuels qui vont se fusionner sont les descendants des noyaux des sporidies qui se sont associés dès le début. Mais du fait des divisions répétées, les noyaux n'ont plus entre eux qu'une parenté assez éloignée. Le noyau issu de leur fusion donnera, par la suite, les noyaux de la nouvelle génération.

(*) Séance du 21 mai 1962.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications saisonnières des vacuoles et variations de la pression osmotique dans le cambium d'*Acer pseudoplatanus. Note (*) de M[lle] **Anne-Marie Catesson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

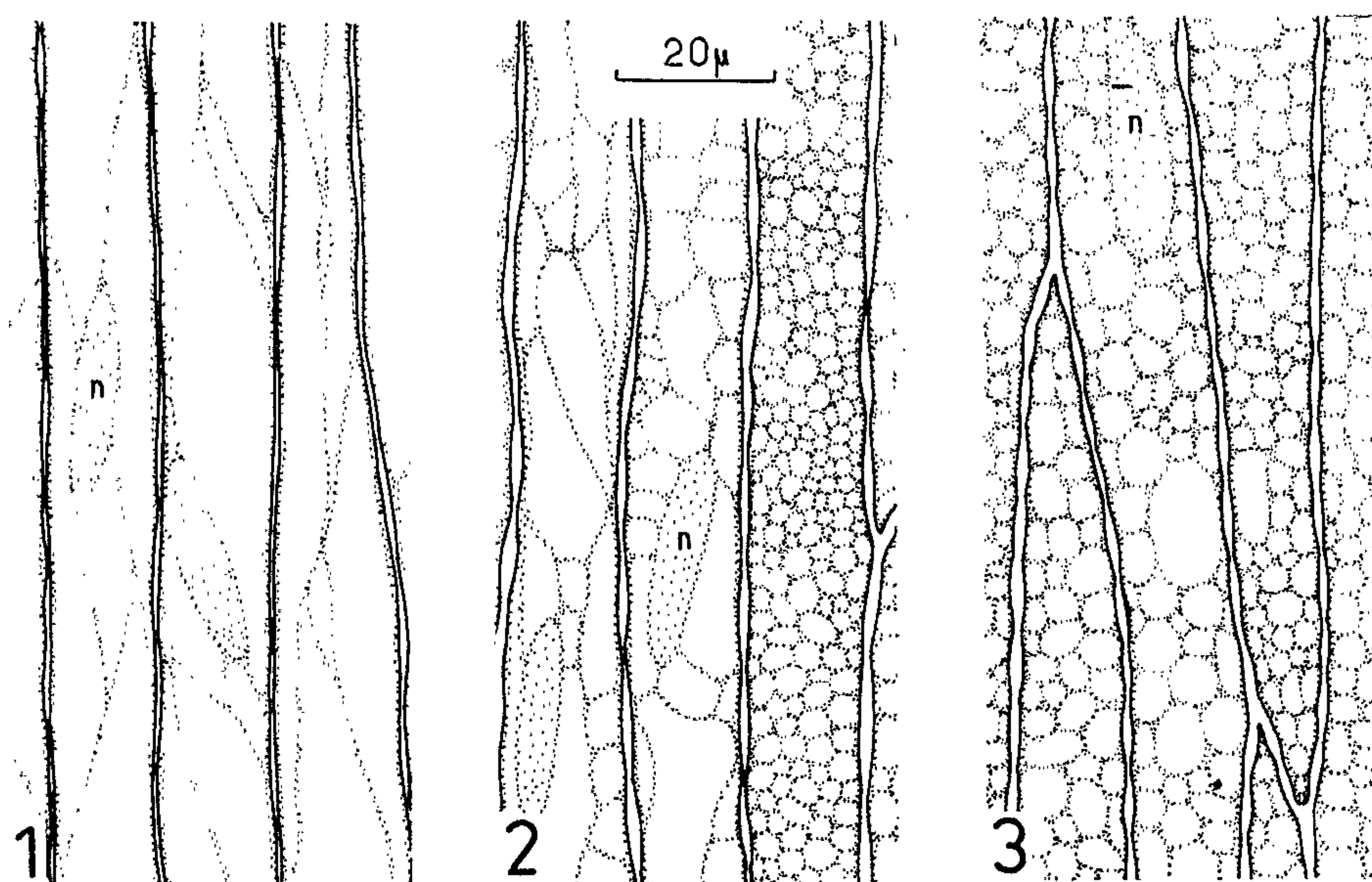
Les transformations saisonnières et réversibles que présentent les vacuoles des cellules cambiales sont en rapport d'une part avec la température extérieure, d'autre part avec la pression osmotique des cellules. Cette pression est faible au printemps et élevée en hiver.

Les recherches de Bailey [1] ont montré que les cellules cambiales de nombreux arbres, mais non de tous, présentent au cours des saisons des modifications du nombre et de la forme de leurs vacuoles. A notre tour, nous avons observé qu'il en était de même chez l'*Acer pseudoplatanus* et nous avons voulu préciser quel rapport ces changements pouvaient avoir avec les variations de pression osmotique que nous constations dans cette même espèce. La pression osmotique des initiales cambiales a été évaluée en observant au microscope dans quelle solution se manifeste un début de plasmolyse des cellules cambiales. Il faut parfois attendre assez longtemps pour obtenir ce début de plasmolyse lorsque la pression osmotique de la solution utilisée est à peine supérieure à celle des cellules.

Depuis la mi-avril jusqu'à la fin de juin, les cellules cambiales ne contiennent qu'une seule vacuole traversée par de fins trabécules cytoplasmiques (*fig.* 1) et leur pression osmotique se maintient aux environs de 13 atm (plasmolyse pour une solution à 0,55 M). La cyclose y est très active. En juillet et en août, la pression osmotique augmente, tandis que les vacuoles ne semblent subir aucun changement. En septembre, la vacuole unique se scinde en plusieurs vacuoles allongées, aux formes « myéliniques »; la pression osmotique atteint 20 ou 21 atm et la cyclose est active dans toutes les cellules. En octobre, l'aspect du cambium change : on y rencontre encore des cellules avec des vacuoles « myéliniformes » et une cyclose nette, d'autres avec des vacuoles de forme irrégulière et une cyclose ralentie, d'autres enfin où la cyclose est arrêtée et où les vacuoles sont arrondies (*fig.* 2). La pression osmotique est un peu supérieure à 24 atm. En novembre, toutes les cellules présentent de nombreuses petites vacuoles globuleuses et la cyclose est arrêtée (*fig.* 3). L'aspect des cellules cambiales reste le même pendant tout l'hiver. Cependant la pression osmotique continue à croître jusqu'au début de janvier où elle atteint sa valeur maximale, 35 atm (plasmolyse pour une solution à 1,5 M environ).

Dès la fin de janvier, la valeur de la pression osmotique diminue et en février les cellules cambiales se montrent très diverses, rappelant beaucoup l'aspect qu'elles ont en octobre : certaines ont encore des vacuoles rondes et sont dépourvues de cyclose, d'autres apparaissent avec des vacuoles irrégulières et une cyclose hésitante, d'autres, enfin, avec des vacuoles

« myéliniformes » et une cyclose nette. Ce « réveil » de la cyclose et le début de la transformation des vacuoles peuvent se produire plus ou moins tôt suivant la température extérieure et semblent sans lien direct avec la diminution de la pression osmotique. Cette dernière continue à baisser jusque vers la mi-mars, pendant que, progressivement, la cyclose s'établit partout et que les vacuoles prennent toutes une forme myélinique. Ces dernières gonflent, tandis que s'amenuisent les travées cytoplasmiques qui les séparent, et finissent bientôt par confluer en une vacuole unique. La pression osmotique est alors stationnaire; elle demeure pendant deux à trois semaines aux alentours de 24 atm. Elle diminue brusquement quand les bourgeons commencent à s'allonger et tombe en quelques jours à 13 atm, sa valeur minimale.



Cellules cambiales d'*Acer pseudoplatanus* in vivo (vue tangentielle).
n, emplacement du noyau. (G × 1350.)

Fig. 1. — Mai : vacuole unique traversée par des trabécules cytoplasmiques.

Fig. 2. — Octobre : période de transition;
vacuoles de formes diverses dans trois cellules cambiales voisines.

Fig. 3. — Décembre : nombreuses vacuoles globuleuses.

La courbe de la figure 4 résume les variations annuelles de la pression osmotique. Nous constatons qu'il existe un lien entre celles-ci et la forme des vacuoles; en particulier il n'y a en général qu'une seule vacuole lorsque la pression osmotique est inférieure à 24 atm, plusieurs vacuoles lorsqu'elle dépasse cette valeur.

Ce rapport est confirmé par l'expérience : par exemple, on peut, en hiver, obtenir le passage de la forme ronde à la forme myélinique, ainsi que le rétablissement de la cyclose, en plaçant des coupes à + 1° dans

une solution de faible pression osmotique. Dans une solution de concentration élevée, cette transformation ne se produit pas à + 1°, mais elle peut être obtenue si la température est voisine de 20°.

La forme et le nombre des vacuoles, l'existence de la cyclose sont donc en rapport avec la pression osmotique des cellules cambiales, ainsi qu'avec la température. Il est possible cependant que d'autres facteurs interviennent (teneur en eau, photopériode, hormones).

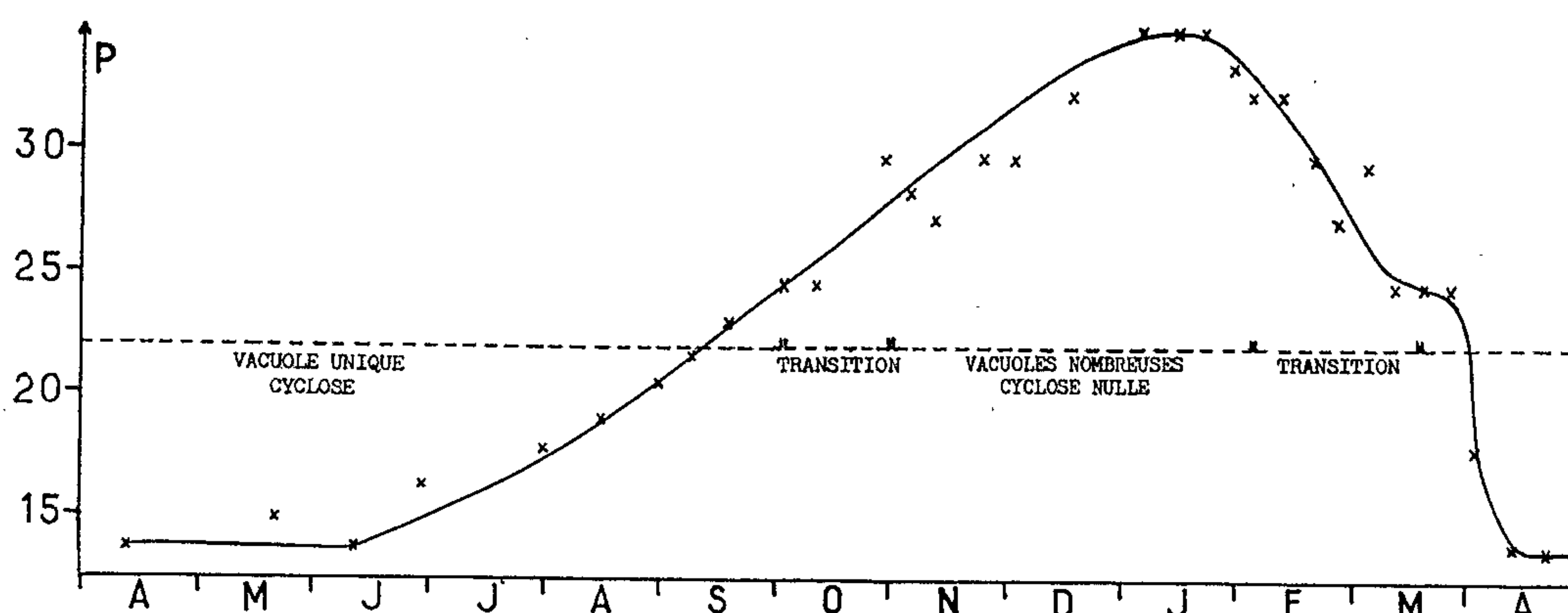


Fig. 4. — Variation annuelle de la pression osmotique dans les cellules cambiales d'*Acer pseudoplatanus*. En abscisses, les mois; en ordonnées, la pression osmotique P exprimée en atmosphères à 22°C. Le palier observé en mars, à la valeur de 24 atm., a été retrouvé au cours de deux années successives et paraît significatif, bien que les processus physiologiques qu'il semble déceler ne soient pas élucidés.

Les transformations décrites dans le cambium d'*Acer pseudoplatanus*, se retrouvent dans tous les tissus de la tige. Au printemps, la pression osmotique est à peu près la même partout. En hiver, elle est maximale (36 atm) dans le cambium; elle n'est que de 26 atm dans l'écorce, 29 dans le bois et 32 dans le phloème. Ceci se rapproche des résultats de Currier, Esau et Cheadle pour le phloème dormant de la Vigne ([2]).

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) *Z. Zellforsch. und Mikr. Anat.*, 10, 1930, p. 651-682.

([2]) *Amer. J. Bot.*, 42, 1955, p. 68-81.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence du molybdène sur la germination du Maïs et pénétration de cet élément dans la plantule.* Note (*) de Mlle **Jeanne Berducou**, M. **Régis Mache** et Mlle **Monique Kiredjian**, présentée par M. Raoul Combes.

De faibles doses de molybdène, apportées sous forme de molybdate de potassium, activent la germination du Maïs W 464 et ont une influence sur la croissance et l'augmentation de la teneur en eau de la plantule. La pénétration de cet élément, plus grande dans les racines que dans les tiges, croît avec la concentration de molybdate utilisée.

L'accélération de la croissance des plantes sous l'influence de certains « microéléments » a été démontrée par de nombreux chercheurs ([1]). Nous avons étudié l'action du molybdène sur la germination et le début de croissance de la plantule d'un Maïs hybride W 464. L'expérimentation fut ainsi conduite en juin 1961 : des graines de maïs sont mises à tremper pendant 24 h dans de l'eau déminéralisée, contenant par litre, sous forme de molybdate de potassium, les quantités en molybdène suivantes : 0,005, 0,050 et 0,250 mg. Les graines déposées ensuite dans des bacs sur du papier filtre imbibé d'une même quantité des solutions indiquées ou d'eau déminéralisée servant de témoin, sont mises à germer à l'étuve obscure à 24°C, l'humidité étant de 80 %; au 2e jour de germination les bacs sont transportés dans une étuve vitrée de même conditionnement; des mesures de croissance des coléoptiles prises à partir de cette date journellement durant une semaine permettent d'établir les polygones de fréquence des longueurs des coléoptiles. Le graphique 1 donne les résultats obtenus au 6e jour de croissance. On constate une augmentation de la longueur des coléoptiles surtout nette en présence de la dose la plus faible en molybdène. Cette accélération se maintient durant toute l'expérience.

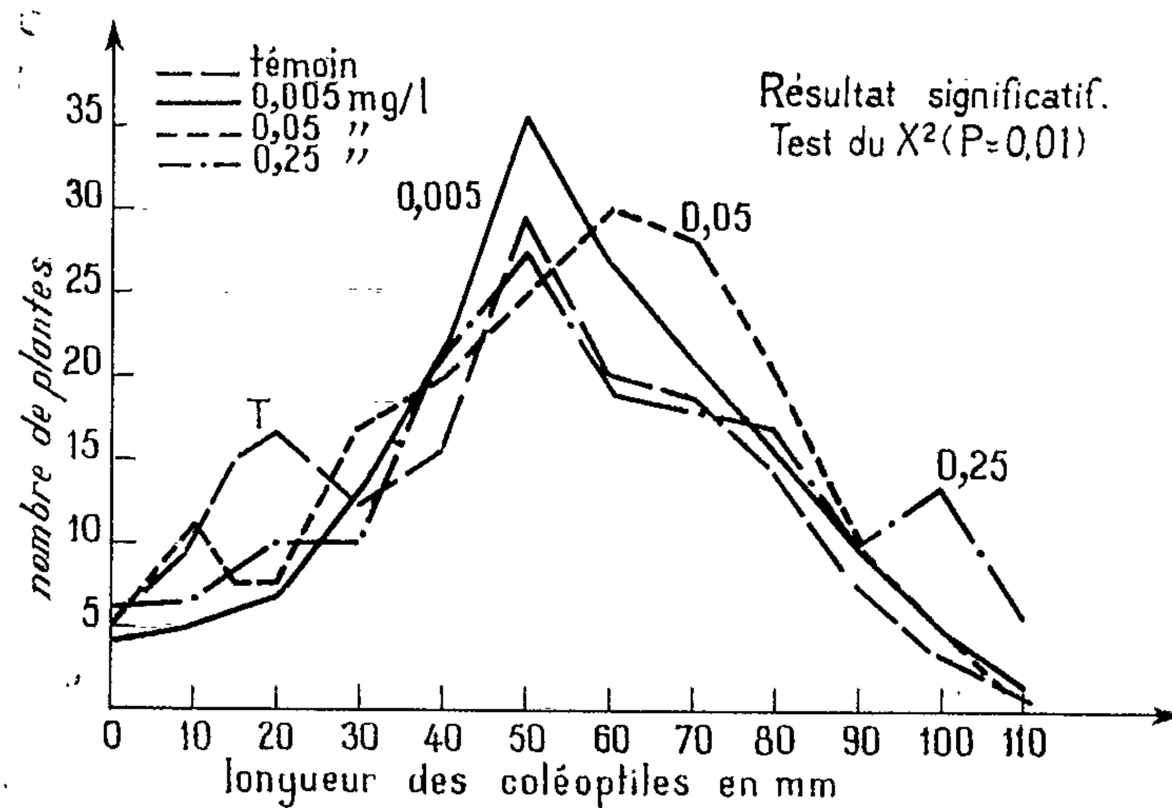
Il était intéressant de voir si ce fait était en rapport avec une pénétration différente du molybdène dans les tissus végétaux. Des dosages de cet élément par la méthode colorimétrique au thiocyanate ([2]) utilisant l'éther isopropylique comme solvant ont été effectués sur les tiges, les racines, les graines. Dans le tableau I nous donnons les résultats les plus significatifs établis au 6e jour de croissance, temps de trempage des graines compris. Les nombres sont les moyennes de trois dosages par traitement.

TABLEAU I.

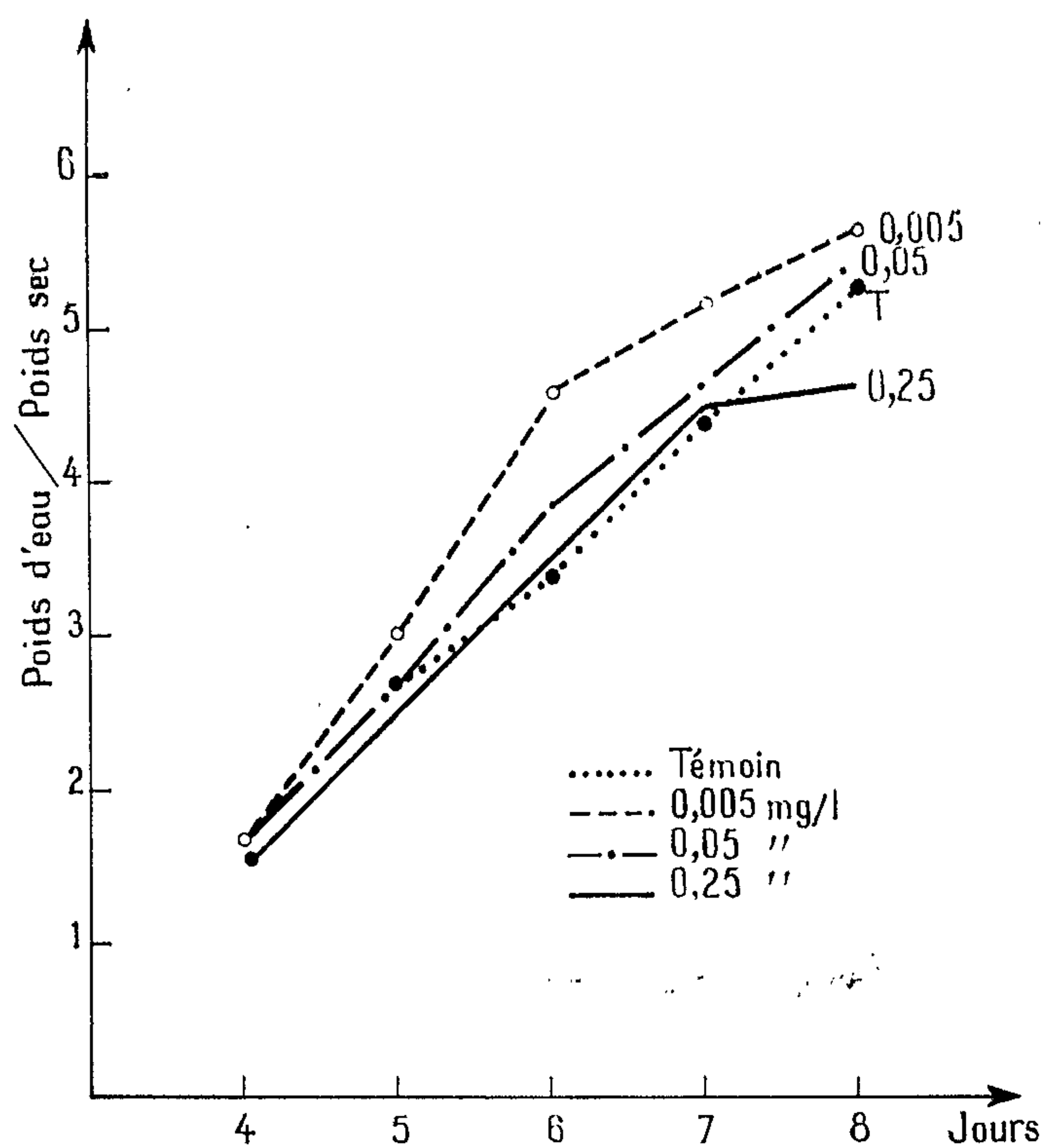
Quantités en milligrammes de molybdène par gramme de poids sec contenues dans une plantule de maïs poussant en présence de doses croissantes de molybdate de potassium.

		Molybdate de potassium.		
	Témoin.	0,005 p/l.	0,050 p/l.	0,250 p/l.
Graines	0,6	0,6	0,7	1
Tiges	1	1	2	7
Racines	1,6	2	4	12

Nous notons qu'il y a plus de molybdène dans les racines que dans les tiges au début de la croissance du Maïs. Ce fait est en accord avec les travaux de Kozlowska ([3]) sur d'autres végétaux. La pénétration du molybdène dans les tissus croît avec la concentration de molybdate utilisé,



Graphique 1. — Polygones de fréquence des longueurs des coléoptiles en fonction de faibles doses de molybdène utilisées sous forme de molybdate de potassium.



Graphique 2. — Variation de la teneur en eau en fonction du temps et de la concentration en molybdate de potassium.

sans symptôme de toxicité pour la plantule; mais cela n'implique pas une relation obligatoire de cause à effet entre l'augmentation du taux de molybdène et l'activation de la croissance.

Il est possible, par contre, que le molybdène ait pu agir indirectement en provoquant une meilleure entrée d'eau dans la graine et la plantule. En effet, les poids frais obtenus sur 50 g de semence de maïs ayant séjourné durant 24 et 48 h dans les solutions expérimentées sont supérieurs à ceux des témoins trempant dans l'eau déminéralisée pure. Les mesures d'entrée d'eau dans la plantule entière au cours des huit premiers jours de croissance sont reportées dans le graphique 2 qui donne la quantité d'eau en grammes par gramme de poids sec.

On remarque que le poids d'eau des plantules est plus grand lorsque la croissance s'est effectuée en présence de la plus faible dose de molybdate de potassium, par contre la dose la plus forte freine légèrement l'entrée de l'eau. De faibles doses de molybdène ont donc une influence sur l'augmentation de la teneur en eau du maïs au stade plantule. L'accroissement du contenu de l'eau dans les cellules peut avoir eu une répercussion sur certains aspects du métabolisme aboutissant à une activation de la germination et de la croissance. Nos recherches se poursuivent, notamment, sur le métabolisme de l'azote de la plantule de Maïs W 464 effectuant sa croissance dans les conditions expérimentales précédemment définies.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) TSUI-CHENG et WANG-PAO-KUCI, *Acta Botan. Sinica*, 4, 1957, p. 289-296.

(2) E. R. PURVIS et N. K. PETERSON, *Soil Science*, 81, 1956, p. 223-228.

(3) A. KOZLOWSKA, *Extrait Bull. Acad. Polonaise des Sciences et des Lettres*, 10, 1951, p. 205-233.

(*Laboratoires Agronomie-Physiologie végétale,*
École Nationale Supérieure Agronomique, Toulouse.)

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Différenciation, en culture* in vitro, *de cellules embryonnaires diploïdes et hétéroploïdes de* Pleurodeles waltlii (*Amphibien Urôdèle*). Note (*) de M. **Jean-Claude Beetschen** et Mme **Anne-Marie Duprat**, transmise par M. Albert Vandel.

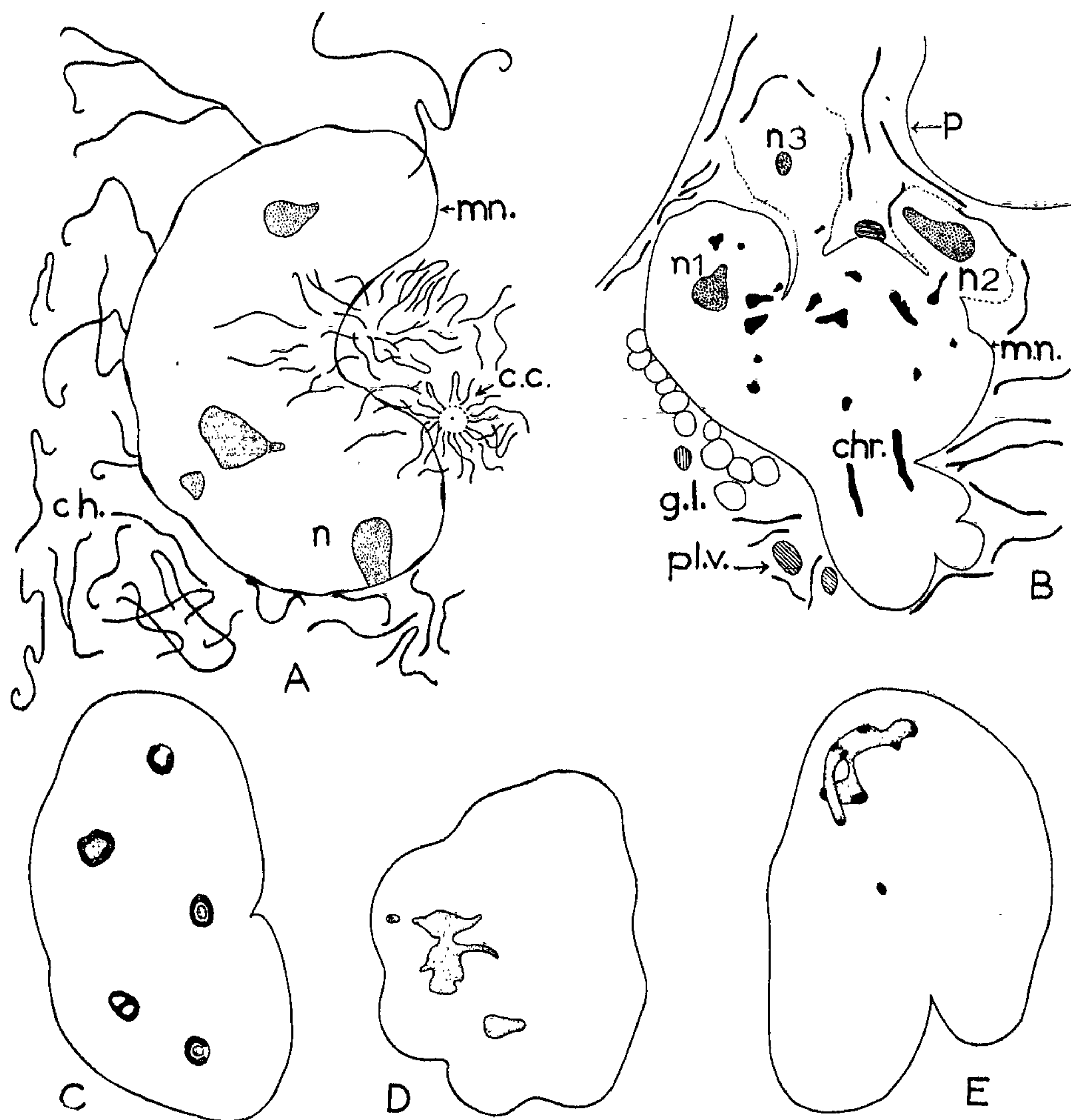
Des expériences récentes ont permis d'obtenir une descendance aneuploïde abondante à partir de Pleurodèles triploïdes croisés entre eux ou avec des individus diploïdes [(1), (2)]. Mais les germes sont atteints de graves anomalies morphologiques et physiologiques, et leur quasi-totalité ne peut dépasser le stade de l'éclosion. L'existence d'altérations cytologiques dans ces germes pose le problème de l'origine primaire des perturbations générales consécutives à la présence d'un nombre de chromosomes anormal dans le noyau cellulaire. Il était souhaitable de pouvoir étudier comparativement la différenciation de cellules diploïdes normales et de cellules hétéroploïdes, isolées de l'organisme afin de les soustraire aux conséquences éventuelles des troubles de la circulation et de l'excrétion qui affectent précocement les germes létaux.

Si les cultures de cellules embryonnaires normales d'Oiseaux et de Mammifères ont fait l'objet de nombreux travaux, il n'en est pas de même pour les Amphibiens, et la mise au point de milieux de culture convenables a posé des problèmes qui ne paraissent pas encore tous résolus [(3), (4), (5)]. L. G. et L. J. Barth (3) ont obtenu des résultats satisfaisants chez *Rana pipiens*, mais leur technique ne permet pas l'observation vitale des cellules au cours de leur évolution. Dans ce but, Jones et Elsdale (6) ont utilisé, entre autres, une méthode de culture en goutte semi-pendante, en chambre à huile, que nous avons adoptée pour nos premières expériences.

Les cellules préalablement désagrégées dans le milieu de Barth ont été placées dans la solution physiologique minérale X de ce même auteur (3), additionnée de 3 % de sérum de cheval (reconstitué à partir de sérum lyophilisé Difco). Nous avons cultivé pendant 6 à 15 jours, à 20-22°C, des groupes de cellules prélevées en divers points du germe : lèvre blastoporale de jeunes gastrulas, plaque neurale, bourrelets médullaires et mésoblaste de neurulas. Après s'être fixées et étalées sur la lamelle, les cellules se sont différenciées en divers types : cellules épithéliales, neurones, fibres musculaires striées, cellules chordales, chromatophores, fibroblastes, etc. La présence de mitoses dans la région centrale après un laps de temps avancé peut être considérée comme un critère de normalité. Les observations vitales ont été faites en contraste de phase. Les cultures ont été fixées au Champy ou au Helly puis colorées soit au cristal violet selon Benda, soit à la fuchsine d'Altmann, soit à l'Unna, soit encore à l'hématoxyline de Regaud ou au Feulgen.

Les germes aneuploïdes provenaient de croisements $3n \times 2n$ et $3n \times 3n$ [(1), (2)]. Nous avons également cultivé des cellules sensiblement triploïdes, issues d'un croisement ♀ $4n \times$ ♂ $2n$, et des cellules de germes haploïdes androgénétiques obtenus par irradiation de l'œuf fécondé aux rayons ultraviolets (7).

Dans tous les types cellulaires étudiés, l'importance quantitative du chondriome, qui est très filamenteux, augmente considérablement avec



A. Observation vitale de la région nucléaire d'une cellule chordomésodermique diploïde au 6e jour de culture; *c. c.*, centre cellulaire avec centriole et « radiation mitochondriale » (8), dont une partie est superposée au noyau; *ch.*, chondriome, dont certains éléments sont en contact avec la membrane nucléaire, *m. n.*, localement épaissie et à laquelle est accolé un des nucléoles (*n*); ceux-ci sont au nombre de 4 (maximum pour une cellule diploïde). B. Région nucléaire d'une cellule aneuploïde au 6e jour de culture; la rupture en deux points de la membrane nucléaire vient d'entraîner l'extrusion de caryolymphe et de deux nucléoles (n_2 et n_3), un seul restant dans le noyau (n_1); *chr.*, chromatine; *g. l.*, gouttes lipidiques; *pl. v.*, vitellus. C à E, trois noyaux d'une même culture de bourrelet neural hyperdiploïde (6e jour), avec nucléoles colorés à la pyronine; C, cinq nucléoles vacuolaires; D, fusion et ramifications nucléolaires, trois nucléoles en tout; E, gros nucléole fourchu hétérogène et très petit nucléole central.

la résorption du vitellus. A l'état vivant, le comportement des chondriocontes est comparable à celui que Frédéric et Chèvremont ([8]) ont décrit chez les fibroblastes de Poulet. Comme ces auteurs et comme Jones et Elsdale ([6]), nous avons pu constater l'existence de brefs contacts matériels entre chondriome et membrane nucléaire (*fig.* 1 A). Des nucléoles peuvent aussi s'accoler à celle-ci, pendant de longues heures (*fig.* 1 A). On observe souvent le centre cellulaire dans un grand nombre de cellules en interphase (*fig.* 1 A). Sa structure est analogue à celle qui a été récemment décrite dans l'histiocyte de Triton adulte ([9]). Comme chez ce dernier ([10]), les nucléoles fusionnent souvent entre eux, chez tous les types cellulaires étudiés, mais plus fréquemment dans les cellules aneuploïdes (*fig.* 1 D, E). Dans celles-ci, les nucléoles sont plus souvent hétérogènes, très vacuolaires (*fig.* 1 C), comme dans les tissus d'embryons aneuploïdes, *in situ*. Nous y avons observé en outre, sur le vivant et après fixation, l'extrusion de nucléoles entiers dans le cytoplasme après rupture de la membrane nucléaire (*fig.* 1 B). *Ces aspects peuvent se retrouver aussi dans des organes embryonnaires.* Ce polymorphisme nucléolaire et ces extrusions peuvent cependant s'observer dans des cellules diploïdes de cultures âgées, inanitiées, après épuisement de leurs réserves vitellines et lipidiques. Il n'en reste pas moins significatif qu'ils surviennent beaucoup plus tôt et plus fréquemment dans les cellules aneuploïdes, quand elles contiennent encore du vitellus, et qu'ils correspondent sans doute à une altération du métabolisme du RNA.

On peut ainsi considérer ces anomalies nucléolaires comme liées à l'aneuploïdie elle-même et non à la mise en culture. Mais celle-ci favorise beaucoup leur observation et permettra l'expérimentation à l'échelle cellulaire.

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) L. Gallien et J. C. Beetschen, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3618.
([2]) J. C. Beetschen, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 94, 1960, p. 12.
([3]) L. G. Barth et L. J. Barth, *J. Embryol. exp. Morph.*, 7, 1959, p. 210.
([4]) C. E. Wilde, *Advances in Morphogenesis*, 1, 1960, p. 267.
([5]) K. Inoue, *Acta Embryol. Morph. exp.*, 4, 1961, p. 183.
([6]) K. Jones et T. Elsdale, *5th Intern. Embryol. Conference*, London, 1961; *J. Embryol. exp. Morph.*, 10, 1962 (sous presse).
([7]) J. Signoret et B. Picheral, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1150.
([8]) J. Frédéric et M. Chèvremont, *Arch. Biol.*, 63, 1952, p. 109.
([9]) E. G. Rondanelli et coll., *Nouv. Rev. fr. Hématol.*, 1, 1961, p. 55.
([10]) P. S. Amenta, *Anat. Rec.*, 139, 1961, p. 155.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Biosynthèse de l'œstriol dans les placentas humains perfusés* in vitro : *Formation à partir de certains stéroïdes neutres phénoliques hydroxylés sur le carbone* 16 [1].

Note (*) de Mme **Lise Cedard**, MM. **Jacques Varangot** et **Sylvain Yannotti**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

Les auteurs ont constaté que la biosynthèse de l'œstriol dans les placentas humains perfusés *in vitro* se fait plus aisément à partir de certains stéroïdes neutres ou phénoliques hydroxylés sur le carbone 16, que par hydroxylation de l'œstradiol; les gonadotrophines chorioniques ont la même action favorisante sur les deux voies métaboliques étudiées.

Deux voies distinctes de formation de l'œstriol *in vitro* ont été récemment décrites. L'une, classique, correspond à l'hydroxylation de carbone 16 de l'œstradiol. La prédominance de l'œstriol si caractéristique des urines de femmes enceintes, ainsi que le défaut de synthèse de l'œstriol à partir de l'œstradiol par les homogéinats de tissu placentaire [2] ou les perfusions de cotylédon isolé [3] ont amené de nombreux auteurs à attribuer à ce mode de formation une importance limitée.

Nous avons pu constater au cours des perfusions de placentas entiers réalisées récemment [4], que le pourcentage de l'œstriol obtenu après addition d'œstradiol ou d'œstriol ne dépasse pas en moyenne 5% de la totalité des œstrogènes récupérés dans le liquide de perfusion même avec addition simultanée de gonadotrophines chorioniques dont l'effet stimulateur a été reconnu par Troen [5] comme par nous-mêmes.

Nous avons ainsi été amenés à étudier la deuxième voie métabolique, qui exclut l'œstradiol, et où l'œstriol est une sécrétion directe du placenta.

Ryan [6] pense en effet que dans le placenta l'hydroxylation sur le carbone 16 des stéroïdes androgéniques précède leur aromatisation. Il a démontré que les préparations de microsomes placentaires humains étaient capables de convertir certains stéroïdes neutres hydroxylés sur le carbone 16 directement en œstriol, et ceci avec un rendement de 27 % environ. La 16 α-OH-œstrone jouerait le rôle d'intermédiaire entre la 16 α-OH-androstène-dione et l'œstriol, alors que la 16 α-OH-testostérone donnerait directement naissance à ce dernier [7].

Le rôle intermédiaire de la 16 α-OH-œstrone se conçoit aisément si l'on sait que cette substance ainsi que d'autres œstrogènes hydroxylés sur le carbone 16 ont été isolés en quantités plus ou moins importantes par Marrian et ses élèves dans les urines de femmes enceintes [8].

Expériences. — Nous n'insisterons pas sur la technique de perfusion utilisée [9] ni sur la méthode de dosage des œstrogènes employée [10].

Signalons simplement que l'œstriol recueilli dans le liquide de perfusion et dosé par fluorimétrie après chromatographie de partage a été identifié

par la réaction de David, la réaction de Kober, l'identité des spectres infrarouge [11] et de fluorescence avec ceux de l'hormone pure, ainsi que par des chromatographies sur papier dans divers systèmes.

1° Nous avons pu, au cours de quatre expériences, constater que l'adjonction de 20 mg de 16 α-OH-œstrone entraîne, 3 h après, une augmentation moyenne de 1 400 μg des œstrogènes recueillis dans le liquide de perfusion, augmentation constituée pour 99 % par de l'œstriol libre.

L'expérience témoin sans placenta ne produit pas d'œstriol.

2° Nous avons également pu obtenir, au cours de quatre expériences, la transformation de la 16 α-OH-androstène-dione et de la 16 α-OH-testostérone en œstriol en quantités importantes (rendement maximal 5 %).

Après addition de 10 mg de l'une de ces substances et à condition d'ajouter simultanément 20 000 U. I. de gonadotrophines chorioniques, nous avons constaté une augmentation progressive de l'œstriol dans le liquide de perfusion, atteignant jusqu'à 500 μg, 5 ou 6 h après l'adjonction des hormones.

Le rendement identique des deux produits n'est pas pour nous surprendre, connaissant l'existence d'une 17 β-hydroxystéroïde-déhydrogénase placentaire capable de transformer aussi bien l'œstradiol en œstrone que la testostérone en Δ_4-androstène-3.17-dione [12].

Nous soulignerons, par contre, la nécessité pour la réussite de ces expériences de l'addition simultanée de gonadotrophines chorioniques. En effet, les deux expériences que nous avons effectuées avec addition d'un stéroïde neutre hydroxylé sur le carbone 16 seul, furent absolument négatives, l'œstriol n'ayant subi entre 1, 4 ou 5 h d'expérience que la légère augmentation (15 μg) habituelle lors des perfusions de placenta sans hormone.

Après avoir déduit la valeur obtenue à la fin de la première heure pour éliminer les écarts dus au contenu propre de chaque placenta, on peut résumer ainsi la libération de l'œstriol dans les liquides de perfusion au cours des diverses expériences effectuées.

Type d'expérience.	Nombre d'expériences.	Valeur moyenne (μg).	% de l'œstriol.
Placenta témoin sans addition d'hormone	6	19,9	66
3 h après addition de 20 mg d'œstrone ou d'œstradiol.	4	47,9	20
Id. + 20 000 U. I. de H. C. G	3	95,5	5
3 h après addition de 20 mg de 16 α-OH-œstrone	4	1 400,0	99
3 h après addition de 10 mg de 16 α-OH-testostérone ou 16 α-OH-androstènedione + 20 000 U. I. de H. C. G	4	160,0	-
4 h après	-	229,0	
5 h après	-	321,0	95
6 h après	-	447,0	-
3 h après addition de 10 mg de 16 α-OH-androstènedione ou 16 α-OH-testostérone	2	14,6	-

Le rôle des gonadotrophines chorioniques est assez obscur. Troen pense qu'elles auraient un rôle dans des processus d'autorégulation placentaire (5).

Conclusion. — Il semble donc bien que la voie principale de la biosynthèse de l'œstriol dans le placenta humain soit différente de celle de l'œstrone et de l'œstradiol et que l'hydroxylation du carbone 16 des androgènes précède leur aromatisation.

Des stéroïdes neutres hydroxylés en carbone 16 ont d'ailleurs pu être isolés à partir d'urines normales et pathologiques, et une 16-hydroxylase a été mise en évidence dans l'ovaire humain, le foie de lapin, de chien ou de rat mâle.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) Avec l'aide technique de Mmes Alsat, Ego et Desjonquères.

(2) K. J. Ryan et L. L. Engel, *Endocrinology*, 52, 1953, p. 287.

(3) M. Levitz et G. P. Condon, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 376.

(4) L. Cédard, J. Varangot et S. Yanotti, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1870.

(5) P. Troen, *J. Clin., endo. met.*, 21, n° 8, 1961, p. 895.

(6) K. J. Ryan, *Endocrinology*, 63, 1958, p. 392.

(7) K. J. Ryan, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2006.

(8) G. F. Marrian, *Progress. in Endocrinology*, Cambridge University Press, n° 10, 1961, p. 1.

(9) J. Varangot, L. Cédard et S. Yanotti, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 458.

(10) L. Cédard, *Sem. des H"p. Path. et Biol.*, 8, 1960, p. 901 et 915.

(11) Réalisé par M. S. H. Weinman.

(12) J. Jarabak, J. A. Adams, H. G. Williams-Ashman et P. Talalay, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 345.

(*Maternité de Port-Royal*, 121, *bd. de Port-Royal, Paris* 14e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la thyroïdectomie et du froid sur les cellules thyréotropes de l'hypophyse antérieure de la Grenouille verte* (Rana esculenta *Linné*). Note (*) de M. **Joseph Toutain**, présentée par M. Robert Courrier.

Le froid provoque une augmentation du nombre des cellules thyréotropes suivie d'une nette diminution. Le même phénomène, quoique moins important, se produit lors de la thyroïdectomie. Sous l'influence simultanée du froid et de la thyroïdectomie, nous avons observé une variation du nombre des cellules thyréotropes de beaucoup plus grande amplitude que lorsque l'un de ces facteurs agit seul.

Nous avons étudié, du 6 octobre 1961 au 17 janvier 1962, l'action de la thyroïdectomie et du froid sur la variation du nombre de cellules thyréotropes (cellules δ de Romeis) de l'hypophyse antérieure de *Rana esculenta* L et de *Rana esculenta* var. *hungarica.* Réparties en lots de six, les grenouilles thyroïdectomisées ou non (animaux témoins) ont été placées, soit à la température du laboratoire (16 à 18°), soit dans un réfrigérateur à — 2° où le rythme nycthéméral normal de l'éclairement a été reproduit. Afin d'écarter une action trop brusque, les animaux d'expérience ont été soumis progressivement pendant 3 jours à des températures allant de + 16 à — 2°. Les *Rana esculenta* L. n'ont pu être soumises à l'action du froid, car elles ne peuvent supporter une température de — 2° pendant plus de 4 à 5 jours. Les grenouilles ont été sacrifiées au bout de 3, 8, 15, 22, 30 et 38 jours. Après prélèvement, le matériel a été fixé au mélange de Bouin-Hollande et coloré suivant la méthode trichromique de Cleveland-Wolfe ou celle de Herlant (1960) ([1]).

Les cellules δ ont été comptées chez chaque animal sur dix coupes voisines du plan de symétrie de l'encéphale et distantes les unes des autres de 15 μ.

A la température du laboratoire, l'hypophyse antérieure des témoins, *Rana esculenta* L. ou *Rana esculenta* var. *hungarica*, sacrifiés tous les 15 jours pendant les trois mois de l'expérience, montre peu de cellules δ, (19 ± 4 cellules δ) et leurs granulations sont fines.

Le froid détermine chez *Rana esculenta* var. *hungarica*, une accélération des processus de la sécrétion de l'hormone thyréotrope : le phénomène, déjà net le 3e jour (55 ± 7 cellules δ sur une coupe) va en s'accentuant jusqu'au 15e (127 ± 7 cellules δ). Les grosses granulations sont nombreuses dans le cytoplasme. Ces modifications cytologiques du lobe antéhypophysaire correspondent à une activation de la thyroïde que nous avons précédemment étudiée (Toutain, 1961) ([2]) chez les grenouilles placées dans des conditions analogues. Puis, le nombre de cellules δ diminue. De grosses vacuoles se forment précocement dans 7 à 8 % d'entre elles et le 38e jour, on ne dénombre plus que 26 ± 4 cellules δ dépourvues de grosses granulations. Cet aspect cytologique coïncide avec une accoutumance et un retour à un stade de repos de la thyroïde (Toutain, 1961).

A la suite de Tuchmann-Duplessis (1945) ([3]), il y a lieu de penser que les cellules δ apparues jusqu'au 15e jour proviennent d'éléments chromophobes

réduits à un noyau et à un très mince liséré de cytoplasme, mélangés aux éléments chromophiles ou en plages compactes. Il y aurait retour à un stade chromophobe lors de la dégranulation qui se produit le 22e jour.

La thyroïdectomie provoque une augmentation du nombre de cellules δ moins importante que celle produite par l'action du froid. Le phénomène n'est évident que le 8e jour (51 ± 6 cellules δ par coupe) et va en s'accentuant jusqu'au 15e (94 ± 9 cellules δ) pour ne diminuer que lentement le 22e (68 ± 6 cellules δ). Nous n'avons pu poursuivre cette expérience plus longtemps. En effet, les grenouilles thyroïdectomisées, soumises à la température du laboratoire, semblent très fragiles. La mortalité a atteint pour chaque lot 50 à 75 %. Nous n'avons pas réussi à obtenir une survie supérieure à 24 jours. Les résultats enregistrés ont été analogues chez les deux variétés de grenouilles étudiées : *Rana esculenta* L. et *Rana esculenta* var. *hungarica*. Par contre, nous avons gardé un lot d'animaux opérés à blanc pendant plus de 50 jours, sans aucun décès. Ces grenouilles avaient subi les différents actes préparatoires au prélèvement de la thyroïde, donc le « stress opératoire », mais la glande n'avait pas été enlevée.

Sous l'influence simultanée de la thyroïdectomie et du froid, on observe une variation du nombre de cellules δ de beaucoup plus grande amplitude que lorsque le froid agit seul. Les cellules δ qui étaient disséminées paraissent se grouper en cordons homogènes, notamment dans la partie centrale de la glande, peut-être à la suite de la différenciation d'éléments chromophobes intermédiaires; le 8e jour, on compte 169 ± 10 cellules δ sur une coupe. Mais dès le 15e jour, leur nombre diminue (131 ± 8 cellules δ). Le 22e jour, on en compte 116 ± 6; le 30e, 58 ± 6. Ce n'est que le 38e jour qu'il apparaît des cellules thyréoprives faiblement colorées. Ces dernières possèdent une seule grosse vacuole qui occupe le tiers du protoplasme. Elles s'hyperplasient et sont dégranulées. Leur noyau, sphérique, est de grande taille. Elles correspondent, peut-être, à une fatigue de l'hypophyse antérieure. Nous n'avons pas noté de diminution de la résistance des *Rana esculenta* var. *hungarica* à l'action du froid par rapport à ce que nous avons décrit plus haut chez les animaux témoins soumis au froid.

Chez les animaux opérés à blanc, placés à la température du laboratoire ou soumis à l'action du froid, le nombre moyen de cellules δ sur une coupe est le même que celui existant chez les grenouilles qui se trouvent dans les conditions correspondantes.

Le froid et la thyroïdectomie déterminent donc une augmentation du nombre de cellules thyréotropes qui atteint son maximum vers le 15e jour. Puis il y a retour à un stade de repos vers le 30e jour.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) M. Herlant, *Bull. Micr. Appl.*, (2), 10, 1960, p. 37-44.

(2) J. Toutain, *Ann. Endocrin.*, 22, 1961, p. 885-897.

(3) H. Tuchmann-Duplessis, *Act. scient. et industr.*, n° 987, 1945.

(*Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Le contrôle du poids placentaire par les hormones ovariennes chez la Ratte.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Alloiteau** et Mlle **Germaine Acker**, présentée par M. Robert Courrier.

L'œstrogène et, à un moindre degré, la progestérone jouent un rôle prépondérant dans le déterminisme du poids placentaire. Un défaut d'œstrogène donne de gros placentas; un excès des placentas atrophiques.

Nous avons observé que :

— des rattes normales recevant de fortes doses d'œstradiol ont, au 21e jour de la gestation (le 1er jour est celui du bouchon vaginal), des placentas vraiment petits;

— mais des rattes hypophysectomisées avant la nidation, donc sans corps jaunes (C. J.) [1], ont, à la même date, de gros placentas pesant jusqu'à 1 350 mg. Maintenues grâce à 4 mg de progestérone par jour, elles sont en carence œstrogénique [1].

La littérature mentionne que le poids des placentas est inversement proportionnel au nombre des petits chez le Cobaye [2], la Ratte [3] et la Souris [4]; que, chez la Souris, les placentas sont, à 19 et 20 jours plus petits qu'à 18 jours [5]. Chez la Ratte, l'œstrogène abaisse le poids des fœtus [6], mais son effet sur le placenta n'est pas mentionné; les placentas de fœtus morts à la suite d'uns castration tardive peuvent être volumineux [7]. Il ne semble exister aucune étude systématique du contrôle du poids placentaire par les hormones ovariennes chez la Ratte.

Matériel et méthodes. — Les injections d'hormones sont faites chaque jour, généralement vers 14 h. Pour ne laisser qu'un seul C. J., on enlève un ovaire et on énuclée sur l'autre, à l'aide d'une précelle, tous les C. J., sauf un. La castration subtotale est une opération simple [8]. Le sacrifice a lieu en général le matin entre 9 et 11 h; il peut avoir lieu l'après-midi; ce retard n'affecte guère le poids placentaire, pratiquement stabilisé, mais fausse sérieusement les moyennes des poids fœtaux. On pèse le placenta tel qu'il se décolle, mais sans les membranes et après l'avoir débarrassé de son sang sur un buvard. On ne pèse que les placentas des petits vivants.

Résultats. — Il semble bien que le poids placentaire varie en raison inverse du nombre des petits, ce qui constituerait un grave inconvénient dans les comparaisons de groupes expérimentaux, si le nombre moyen des petits par femelle était très différent d'un groupe à l'autre.

Sur le tableau ci-après, on remarque que :

a. Les placentas du 22e jour sont plus petits que ceux du 21e jour ($p < 0{,}01$).

Opération.		Traitement.				Placentas.		Fœtus.	
Nature.	Date.	Nature (^{a}).	Date.	Date du sacrifice.	Nombre de femelles.	Nombre.	Poids (mg) moyenne ± écart-type.	Nombre.	Poids (g) moyenne ± écart-type.
-		-		22	9	81	417 ± 51	81	4,78 ±0,49
-	-	-	-	21	14	114	441 ± 63	114	3,15 ±0,435
-		P 4	13-20	21	4	34	429 ± 47	34	3,225±0,22
-	-	P 40	13-20	21	5	35	368,5± 56,5	35	2,77 ±0,60
		Oe 2,5	13-20	21	5	47	370 ± 34	47	2,84 ±0,32
-		Oe 50	13-20	21	5	36	330 ± 69	36	2,53 ±0,46
Castration	13	P 4	13-20	21	2 (^{b})	8	473 ± 79	8	3,43 ±0,32
»	13	P 4 / Oe 2,5	13-20 / 14-20	21	5	44	470 ± 62	44	3,65 ±0,31
»	13	P 4 / Oe 0,5	13-20 / 14-20	21	5	43	528 ± 83	43	3,32 ±0,57
1 C. J.	13			21	3	21	524 ± 73	21	2,89 ±0,42
Castr. subtot.	2	P 4 (^{c})	2-20	21	4	31	666 ±128	31	3,81 ±0,315
»	2 (4)	P 4	2 (4)-20	21	6	28	596 ±112	24	2,94 ±0,33

(^{a}) P, progestérone en milligrammes; Oe, œstradiol en microgrammes.

(^{b}) Sur huit femelles, six ont avorté.

(^{c}) Les femelles ont reçu 0,05 μg d'œstradiol du 8e au 13e jour et 0,1 μg du 14e au 17e jour.

b. La progestérone est, chez la femelle normale, sans effet net à la dose de 4 mg, mais, à la dose de 40 mg, elle déprime fortement le poids des placentas ($p < 0{,}001$) et des petits ($p < 0{,}001$).

c. Chez la Ratte entière 2,5 μg d'œstradiol abaissent les poids placentaire ($p < 0{,}001$) et fœtal ($p < 0{,}001$). C'est avec 50 μg d'œstradiol que sont obtenus les plus petits placentas ($p < 0{,}001$) et les plus petits fœtus ($p < 0{,}001$).

d. La castration au 13e jour est désastreuse; malgré la progestérone, la plupart des femelles avortent. Placentas et petits sont un peu lourds; mais le poids des petits perd toute signification, car, comprimés, très déformés, ils sont le plus souvent très œdématiés.

e. Chez la femelle castrée recevant, outre la progestérone, 2,5 μg d'œstradiol, les poids placentaires ($p < 0{,}001$) et fœtaux ($p < 0{,}001$) restent élevés. Avec 0,5 μg d'œstradiol, le poids placentaire devient encore plus important ($p < 0{,}001$).

f. Si l'apport progestéronique et œstrogénique est limité par l'ablation de tous les C. J. sauf un, le poids placentaire est nettement élevé ($p < 0{,}001$).

g. Lorsqu'une carence œstrogénique subtotale est réalisée par la castration subtotale, le poids placentaire s'élève de façon spectaculaire ($p < 0{,}001$), mais il est curieux de constater qu'un faible apport d'œstradiol du 8e au 17e jour permet d'obtenir des fœtus d'un poids particulièrement élevé.

Commentaires. — Passant sur le poids fœtal qui peut être faussé par l'œdème ou modifié par certains traitements hormonaux, nous insisterons sur les variations expérimentales du poids placentaire.

De faibles doses de progestérone nous ont paru moins efficaces qu'à Huggett ([9]). De fortes doses, extraphysiologiques, abaissent le poids placentaire, mais probablement facilitent-elles simplement la tâche de l'œstrogène, qui, aux doses physiologiques, apparaît comme le régulateur spécifique du poids placentaire. La privation totale d'œstrogène, très néfaste aux nidations, n'élève guère le poids placentaire. Mais diverses carences relatives favorisent la croissance placentaire. Si on lutte contre cette carence par des doses progressives d'œstradiol, le poids placentaire s'abaisse; pour de fortes doses les placentas sont très petits.

Nous avons noté que tous les placentas ont la même teneur relative en eau. On peut se demander si l'augmentation (ou la diminution) du poids placentaire n'est pas l'expression d'une hypertrophie (ou d'une atrophie) compensatrice, allant de pair avec une exaltation (ou un freinage) d'une fonction placentaire gouvernant l'activité du C. J. gestatif; dans cette hypothèse, il y aurait entre le placenta et le C. J. des relations très comparables à celles qui existent entre l'hypophyse et ses glandes satellites.

(*) Séance du 21 mai 1962.
([1]) J.-J. ALLOITEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1343.
([2]) P. ECKSTEIN, T. MC KEOWN et R. G. RECORD, *J. Endocrinol.*, 12, 1955, p. 108.
([3]) R. M. CAMPBELL, R. INNES et H. W. KOSTERLITZ, *J. Endocrinol.*, 9, 1953, p. 68.
([4]) T. SUGIYAMA, *Acta Sch. med. Univ. Kioto*, 37, 1961, p. 139.
([5]) R. E. MC CAFFERTY, *Anat. Rec.*, 123, 1955, p. 521.
([6]) M. MAROIS, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1307; 154, 1960, p. 1361.
([7]) A. JOST, *Arch. Anat. Micr. et Morph. exp.*, 48 *bis*, 1959, p. 133.
([8]) A. PSYCHOYOS et J.-J. ALLOITEAU, *C. R. Soc. Biol.* (janvier 1962).
([9]) A. S. G. HUGGETT, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 75, 1959, p. 873.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *Présence d'une hémagglutinine spécifique chez l'Hydnacée* Irpex sinuosus *Fr.* Note (*) de M. **Maurice Coulet** et Mme **Anne-Marie Marche**, présentée par M. René Fabre.

Dans la suite de recherches [(1), (2), (3)] que nous avons consacrées aux hémagglutinines des mycètes, nous avons remarqué l'activité spécifique des extraits aqueux d'une Hydnacée : *Irpex sinuosus* Fr.

Technique. — Le champignon est séparé de son support ligneux, puis broyé dans 10 fois son poids de solution de chlorure de sodium à 9 g/l. Après 2 h de contact à 37°, le mélange est centrifugé et l'on conserve le liquide clair surnageant. L'extrait d'*Irpex sinuosus* Fr. ainsi obtenu a été mis en présence :

1° de globules rouges humains de différentes origines;
2° de salive humaine provenant de sujets sécréteurs;
3° de globules rouges animaux, normaux et trypsinisés.

Résultats. — 1° *Globules humains.* — Les essais ont été pratiqués sur plaque en mélangeant des volumes égaux d'extrait et de suspension globulaire à 6 %. On a obtenu :

sur 34 échantillons de phénotype O, aucune agglutination;
sur 52 échantillons de phénotype A, aucune agglutination;
sur 73 échantillons de phénotype B, 71 résultats positifs;
sur 29 échantillons de phénotype AB, 14 résultats positifs.

2° *Absorption par la salive de sujets sécréteurs* A *et* B. — L'absorption se fait à température ordinaire, le titrage a lieu à +4° en ajoutant une goutte de suspension globulaire à 6 %, à 0,25 ml de dilutions progressives du mélange salive-extrait (ou, pour le témoin, eau salée-extrait). La température de +4° a été retenue parce qu'à des températures supérieures, le titrage en tubes est perturbé par l'hémolyse. La lecture des agglutinations a donné les résultats suivants :

	Témoin.			Extrait absorbé par salive A.			Extrait absorbé par salive B.		
Dilution......	1/2.	1/4.	1/8.	1/2.	1/4.	1/8.	1/2.	1/4.	1/8.
Globules B.....	+	(+)	—	+	+	—	—	—	—

3° *Globules animaux.* — Les essais ont été pratiqués comme pour les hématies humaines, mais pour certaines espèces, après trypsinisation. Les résultats obtenus avec les globules humains nous ont incités à rechercher

dans les suspensions de globules animaux l'antigène B ou tout au moins à déterminer leur réaction avec les sérums anti-A et anti-B :

Espèces animales.	Globules.	Réponse aux sérums anti-A et anti-B.	Action de l'extrait d'*Irpex sinuosus*.
Cheval 1	Normaux	AB	—
» 2	»	O	—
» 2	Trypsinisés	(B)	++
Bœuf 1	Normaux	(A) B	—
» 2	»	O	—
» 2	Trypsinisés	AB	—
Mouton 1	Normaux	A	—
» 2	»	O	—
» 2	Trypsinisés	O	—
Porc 1	Normaux	AB	
» 2	»	B	
» 2	Trypsinisés	(A) B	
Poulet 1	Normaux	O	
» 2	»	O	—
» 2	Trypsinisés	AB	—
Canard 1	Normaux	A (B)	—
» 2	»	O	—
» 2	Trypsinisés	AB	
Chien	Normaux	AB	
Lapin	»	(A) B	+++
Cobaye	»	O	—
Rat	»	AB	—
Souris	»	–	—
Grenouille	»	–	—

Conclusion. — Nous en concluons à la présence chez *Irpex sinuosus* Fr. d'une hémagglutinine ayant une affinité spécifique pour les hématies portant le caractère B. Parmi les hématies humaines de groupe B et surtout de groupe AB, un certain nombre lui reste cependant insensible : 2 sur 73 du phénotype B, 15 sur 29 du phénotype AB. Parmi les hématies animales, celles du Cheval seulement se sont montrées sensibles après une trypsinisation qui a semble-t-il démasqué des récepteurs de type B, alors que celles de Lapin sont les seules directement agglutinables.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) M. Coulet et A.-M. Merland, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 12, 1960, p. 2271.
(2) M. Coulet et A.-M. Merland, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 12, 1960, p. 2293.
(3) A.-M. Merland et M. Coulet, *C. R. Soc. Biol.*, 155, n° 12, 1961, p. 2348.

(*Laboratoire de Botanique et Cryptogamie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Clermont-Ferrand.*)

GÉNÉTIQUE. — *Sur le polychromatisme de l'Isopode Flabellifère* Dynamene bidentata *(Adams). Premiers résultats d'une étude génétique.* Note (*) de Mme **Emmanuelle Tinturier-Hamelin**, présentée par M. Louis Fage.

La réalisation du phénotype *lineata* de *Dynamene bidentata* dépend de la présence, dans le génome des individus *lineata*, d'un gène dominant *L* qui paraît autosomique; l'allèle récessif $+^L$ de *L* permet, à l'état homozygote, la réalisation du phénotype *uniforme*.

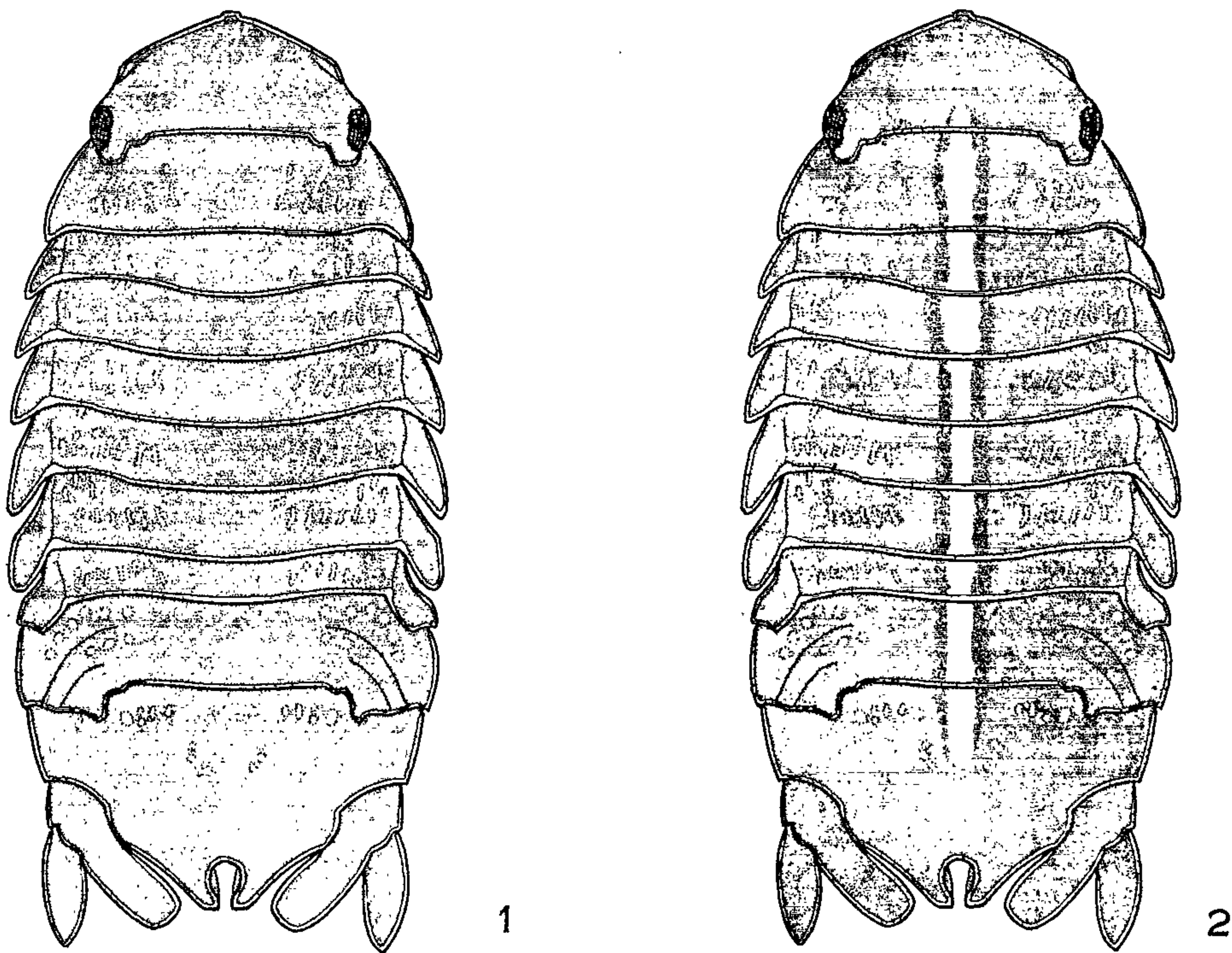
Les populations naturelles de *Dynamene bidentata* (Adams) des côtes septentrionales du Cotentin (Nacqueville, Les Flamands) présentent en mélange des individus qui peuvent être facilement rapportés à un certain nombre de types de coloration. Ce polychromatisme de *D. bidentata* est beaucoup moins riche que celui des espèces du genre voisin *Sphæroma*. Il ne semble pas qu'on se soit jamais attaché à analyser sa nature. Les phénomènes d'adaptation chromatique, peu importants chez *D. b.*, ne sauraient, en aucune façon, rendre compte, à eux seuls, des variétés de coloration rencontrées au sein de l'espèce. Le polychromatisme de *D. b.* obéit, comme celui des *Sphæroma*, à un déterminisme génique.

J'étudierai ci-dessous, en l'opposant à un phénotype *uniforme*, un type de coloration de *D. b.* que j'ai appelé *lineata* en raison de la ressemblance qu'il présente avec le mutant *lineatum* de *Sphæroma serratum* (1). Mais auparavant, je rappellerai quelques traits caractéristiques de la reproduction de *D. b.*

On sait que, chez cette espèce, le dimorphisme sexuel est très accentué. Par ailleurs, les ♂♂ de *Dynamene* sont les seuls, avec ceux d'*Ancinella* (2), parmi les Sphæromidæ, à ne pas présenter de stylets copulateurs sur l'endopodite des pléopodes II. Chaque ♀ de *D. b.* ne pond qu'une seule fois. Au cours de la mue qui précède immédiatement cette ponte, la ♀ acquiert des oostégites à la base des quatre premières paires de péréiopodes et son péréion s'élargit au niveau de ce marsupium. Elle prend alors une coloration blanchâtre qui masque de façon plus ou moins complète le phénotype auquel elle appartient. Simultanément, les pièces buccales subissent une réduction très importante et les cœcums digestifs s'atrophient : les ♀♀ ovigères cessent de s'alimenter. L'intervalle de temps séparant deux générations est d'environ quatre mois, à 20°.

Description des phénotypes uniforme *et* lineata. — Le phénotype *uniforme* (*fig.* 1, 1) représente le type structural le plus simple et le plus fréquent. Il est caractérisé par une répartition régulière de chromatophores bichromatiques sur toute la surface du corps. Chaque chromatophore renferme à la fois un pigment noir et un pigment blanc qui, le plus souvent, sont très condensés. Les individus qui appartiennent à ce phénotype ne sont guère adaptables; leur couleur varie du jaune clair au

jaune olive, la limite postérieure des segments étant jaune orangé. On observe quelques différences sexuelles dans la réalisation de ce type structural; c'est ainsi que, dans certains territoires, bien définis, de la surface dorsale des ♂♂ *uniforme* adultes, le pigment blanc des chromatophores, très étalé, confère aux ♂♂ appartenant à ce phénotype un aspect tacheté.



Dynamene bidentata (Adams). ♀♀ immatures.
1, phénotype *uniforme*; 2, phénotype *lineata*.

Les individus *lineata* (*fig.* 1, 2) se différencient essentiellement de tous les autres par la présence, sur la ligne médiane de leur surface dorsale, d'une bande longitudinale, étroite et blanche. Cette bande, formée de leucophores, court, sans discontinuité, de la partie postérieure de la tête jusqu'au milieu environ du pléotelson. Le plus souvent, un fin liseré de chromatophores à pigment noir étalé la souligne sur toute sa longueur. Enfin, elle est à peu près de largeur constante sur toute son étendue et tranche nettement sur le reste du corps dont l'aspect rappelle, en tous points, celui que montrent les individus de type *uniforme*. Le phénotype *lineata*, présent sur les jeunes dès leur sortie du marsupium, se manifeste avec plus de netteté après deux ou trois mues.

Chez tous les phénotypes colorés de *D. b.*, les impressions musculaires, cunéiformes, sont bien visibles.

Analyse génétique du phénotype lineata. — Un gène *lineata*, *L*, dominant et paraissant autosomique, détermine, à l'état homozygote et hétérozygote, le phénotype *lineata* chez les ♂♂ et les ♀♀ de *D. b.* Son allèle récessif, $+^l$, permet à l'état $+^l +^l$, la réalisation du phénotype *uniforme*.

Ces conclusions ressortent immédiatement de l'étude génétique du phénotype *lineata* qui a été poursuivie pendant trois générations et dont les résultats globaux sont résumés ci-dessous. Cependant, ces résultats sont encore trop fragmentaires pour qu'on puisse exclure définitivement la possibilité pour le gène *lineata* d'être partiellement lié au sexe.

Les symboles L et U désignent, dans la suite de cet exposé, les phénotypes *lineata* et *uniforme*.

Deux ♀♀ *lineata*, récoltées ovigères dans la nature, ont donné, en première génération, 43 L (dont 22 ♀♀ et 21 ♂♂) et 37 U (dont 16 ♀♀ et 21 ♂♂).

En deuxième génération, quatre croisements entre ♀♀ L et ♂♂ U ou entre ♀♀ U et ♂♂ L ont donné, au total, 67 L (26 ♀♀ et 41 ♂♂) et 57 U (28 ♀♀ et 29 ♂♂). Le sens des croisements ne semble pas avoir d'influence sur la composition des descendances. Ces résultats, ainsi que ceux de F_1, sont compatibles avec la proportion 1/1.

Toujours en F_2, trois croisements entre ♀♀ L et ♂♂ L ont fourni 69 L (46 ♀♀ et 23 ♂♂) et 21 U (16 ♀♀ et 5 ♂♂), ce qui correspond à la proportion 3/1. Ces derniers résultats mettent en évidence certaines anomalies du taux de masculinité.

En F_3, les croisements, ♀♀ L par ♂♂ U ou ♀♀ U par ♂♂ L, réalisés entre individus issus de descendances de F_2 ayant présenté 3 L pour 1 U ont donné naissance d'une part, pour quatre d'entre eux, à 151 L (68 ♀♀ et 83 ♂♂) et 132 U (65 ♀♀ et 67 ♂♂) et d'autre part, pour quatre autres, à des descendances totalement *lineata* (au total, 296 L). Trois ♀♀ et un ♂, homozygotes pour *L*, ont été ainsi mis en évidence.

Enfin, les ♀♀ U fécondées par des ♂♂ U ne donnent que des *uniforme*.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) C. Bocquet et H. Hoestlandt, *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, 98, 1959, N. et R., 1, p. 1-11.

(2) H. J. Hansen, *Quart. J. Micros. Sc.*, 49, 1916, p. 69-135.

(*Faculté des Sciences de Caen*
et *Laboratoire maritime de Luc-sur-Mer.*)

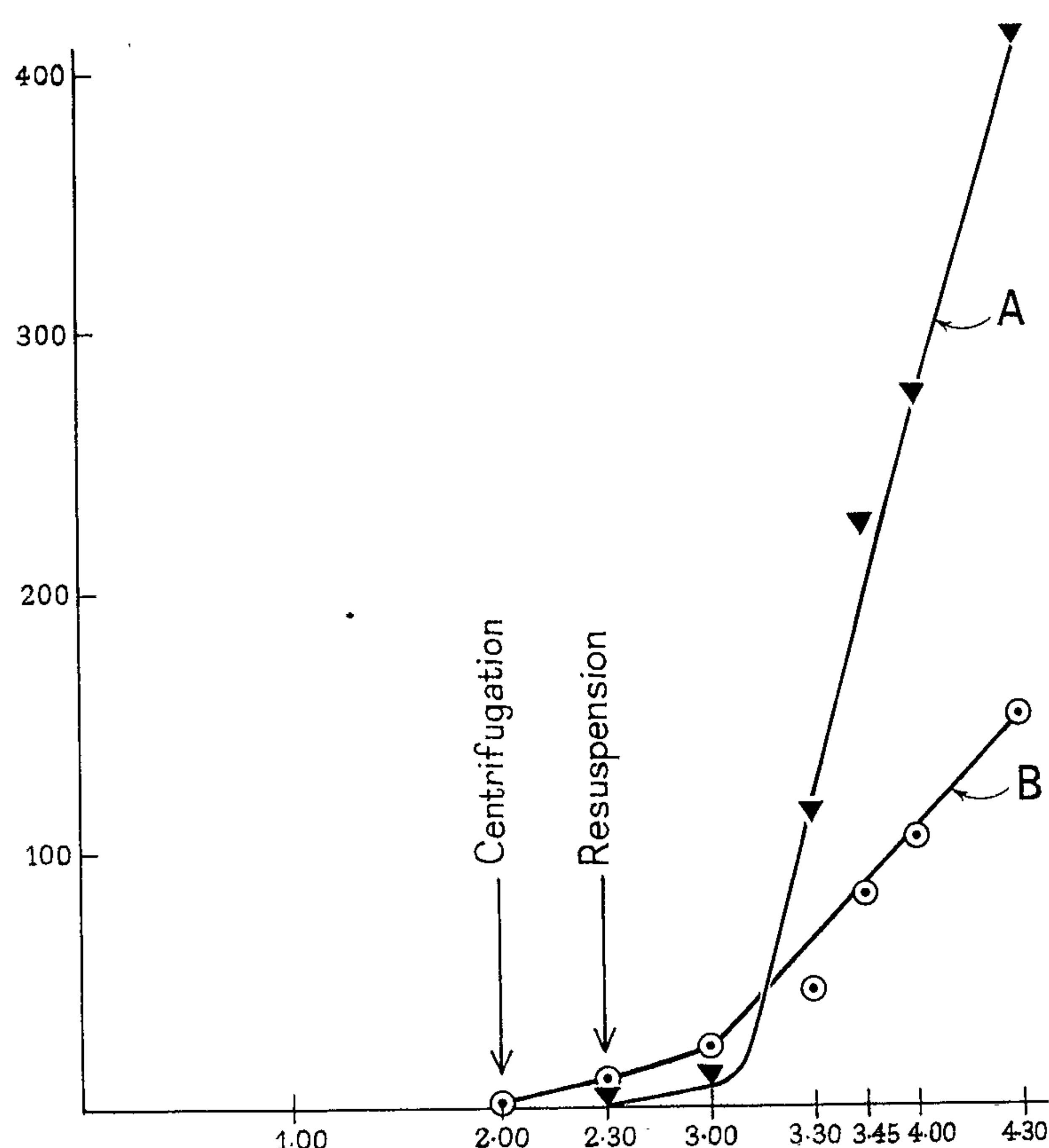
GÉNÉTIQUE. — *Technique de synchronisation de la formation des zygotes chez la levure* Saccharomyces cerevisiæ. Note (*) de Mlle **Hedwig Jakob**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

L'étude des propriétés des zygotes de levure et de leur descendance végétative immédiate, ainsi que celle des phénomènes dont ils sont le siège, nous a amenée à mettre au point une technique de croisement permettant d'obtenir la formation synchrone de nombreux zygotes. Notre technique est fondée sur celle des croisements en masse (Lindegren et Lindegren, 1943) (1), assortie de la sélection de prototrophes (Pomper et Burkholder, 1949) (2). Celle-ci consiste à mélanger, dans un milieu complet contenant du glucose, les cellules de deux souches de signes opposés, marquées par des déficiences biochimiques récessives différentes, à incuber ce mélange, puis à l'étaler sur un milieu minimal où seules les cellules prototrophes peuvent former des colonies. Si l'étalement est effectué 4 h 30 mn au plus (à 25°C) après le mélange des souches parentales, chaque colonie formée a pour origine un zygote. Cependant, le rendement en zygotes est faible dans ces conditions. Si l'on prolonge le temps d'incubation, on augmente bien le nombre de zygotes mais, (*a*) on augmente en même temps l'écart entre l'âge des premiers et des derniers zygotes formés, et (*b*) une partie des colonies obtenues sur le milieu minimal ne proviennt plus des zygotes eux-mêmes, mais de leur descendance végétative car, à partir de 4 h 30 mn après le début du croisement des bourgeons diploïdes se détachent des zygotes les plus âgés.

La technique décrite ci-dessous évite dans une large mesure ces inconvénients en augmentant la fréquence des copulations, ce qui conduit à la formation synchrone d'un grand nombre de zygotes. Nous procédons de la façon suivante :

48 h avant le croisement, les souches parentales sont repiquées sur milieu complet (Yeast Extract Difco, 0,5 %; glucose, 3 %) gélosé à 2 % et incubées à 30°C, ce qui fournit des cultures en phase stationnaire (l'avantage de celles-ci est de contenir moins de « grappes » et plus de cellules isolées, ce qui réduit par la suite les chances de l'agglomération en très gros grumeaux pouvant contenir plusieurs zygotes difficiles à dissocier lors de l'étalement). A partir de ces cultures, on prépare des suspensions dans une solution de NaCl à 0,85 %, de chacune des souches parentales (1.10^7 cellules/ml). 0,5 ml de chaque suspension est ajouté à 5 ml de milieu complet liquide dans une fiole d'Erlenmeyer de 50 ml de contenance. On agite pendant 2 h à 25°C. On centrifuge pendant 2 à 3 mn à 2 000 t/mn dans un tube conique et, sans décanter et sans resuspendre le culot, on incube celui-ci à 25°C pendant 30 mn. On décante le surnageant, on resuspend le culot dans 5 ml du même milieu frais. On transfère le mélange

de copulation dans une fiole d'Erlenmeyer ou on le répartit dans des tubes coniques recevant chacun 1 ml, puis on agite à 25°C. La courbe A de la figure donne les résultats de l'une de nos expériences [3] dans laquelle des étalements du mélange de copulation ont été faits au moment de la centrifugation, puis à différents temps. On voit que l'étalement sur milieu minimal, effectué au moment de la resuspension du culot, ne fournit



Cinétique de la formation des zygotes à la suite de croisements effectués par le procédé décrit (A) et par la technique classique (B).
En abscisse : Temps (en heures) depuis le mélange des deux souches parentales.
En ordonnée : Nombre de prototrophes $\times 10^2$ par 0,1 ml.

qu'un très petit nombre de colonies prototrophes : la formation des zygotes a donc à peine commencé et elle va en s'accélérant au cours de l'agitation. L'expérience reproduite dans cette figure n'a été poursuivie que pendant 4 h 30 mn parce que, au-delà, on peut craindre qu'un certain nombre de colonies prototrophes aient pour origine non pas des zygotes, mais des bourgeons qui s'en sont détachés.

La comparaison de la courbe A avec celle fournie par le procédé classique (courbe B) montre qu'à ce moment le rendement de notre technique est environ 2,5 fois plus élevé. On notera par ailleurs, qu'en arrêtant les copulations (soit par refroidissement, soit par lavage et resuspension

dans l'eau physiologique) 3 h 30 mn après le début du croisement, on obtient une population déjà nombreuse de zygotes et dont la très grande majorité (90 % dans l'expérience de la figure) est formée au cours des dernières 15 à 30 mn.

Nous signalerons pour terminer que, dans les conditions de nos expériences, l'effet de la centrifugation est moins efficace lorsqu'elle est appliquée plus tôt ou plus tard que dans le procédé décrit ci-dessus (*cf.* Brock, 1961) (4).

Ce travail a bénéficié de l'aide de la Fondation Rockefeller.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) C. C. LINDEGREN et G. LINDEGREN, *Proc. N. A. S.*, 29, 1943, p. 306.

(2) S. POMPER et P. R. BURKHOLDER, *Proc. N. A. S.*, 35, 1949, p. 456.

(3) Les souches utilisées dans cette expérience ont les génotypes *a/a*; *ur/ur*; *met/met*; et *a*; *his*; *tr*; respectivement. L'étalement est effectué sur milieu de base dont la composition par litre est la suivante : BO_3H_3, 56 µg; $CuSO_4$, $7 H_2O$, 40 µg; KI, 130 µg; $FeCl_3$, $6 H_2O$, 240 µg; $ZnSO_4$, $7 H_2O$, 320 µg; KH_2PO_4, 1000 mg; $MgSO_4$, $7 H_2O$, 500 mg; NaCl, 100 mg; $CaCl_2$, $2 H_2O$, 100 mg; $(NH_4)_2SO_4$, 1000 mg; biotine, 2 µg; inositol, 2 000 µg; thiamine, 400 µg; panthoténate de calcium, 400 µg; pyridoxine, 400 µg; H_2O distillée, 1000 ml.

Ce milieu (DH) était gélosé à 2 % et contenait comme source de carbone 1,3 g de glucose et 3 % (vol.) de glycérol par litre.

(4) T. D. BROCK, *J. Gen. Microbiol.*, 26, 1961, p. 487.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Application au sérum sanguin d'une méthode de dosage direct du cholestérol libre et du cholestérol total.* Note (*) de MM. **Émile Assous** et **Maurice Girard**, présentée par M. Jean Lecomte.

La détermination des conditions opératoires, destinées à éliminer l'interférence des constituants du sérum sanguin lors de la réaction colorée du cholestérol libre et du cholestérol estérifié, permet le dosage de ces derniers sans extraction ni séparation préalables.

Nous avons précédemment décrit ([1]) comment l'emploi d'un seul réactif [le mélange des acides acétique et sulfurique et du chlorure ferrique ([1])] permettait, dans des conditions définies de température et de temps, le dosage photocolorimétrique non seulement du cholestérol total, mais aussi du cholestérol libre en présence de ses esters d'acides gras rencontrés habituellement dans les milieux biologiques.

La valeur de cette observation a été vérifiée successivement sur une série d'esters purs du cholestérol préparés par voie synthétique ([2]), et sur l'ensemble des esters du cholestérol après extraction du sérum sanguin ([1]).

Les résultats obtenus ont permis d'établir une méthode de dosage du cholestérol libre et du cholestérol total du sérum, qui évite la séparation par le digitonoside ou par chromatographie de la fraction libre du cholestérol total ([3]).

Les réactions colorées sont effectuées sur des solutions convenables de cholestérol, renfermant le chlorure ferrique, auxquelles on ajoute les acides acétique et sulfurique dans des conditions précises :

— séparément, dans le cas du cholestérol total, pour élever spontanément la température du mélange à 55-65°C ;

— en une seule fois, dans le cas du cholestérol libre, à partir du mélange préalable des deux acides, convenablement refroidi pour maintenir la température de réaction choisie à 20°C.

Pour le dernier cas, la période pendant laquelle s'opère la lecture photométrique est située entre une heure, temps nécessaire au développement et à la stabilité de la coloration spécifique, et 3 h, temps d'apparition d'une coloration parasite due aux esters du cholestérol.

Dans un désir de simplification accrue, nous nous sommes demandé si la méthode proposée, qui comporte l'extraction classique des lipides sériques, ne pouvait être encore améliorée par la suppression de l'opération extractive et par la réalisation du dosage direct sur le sérum sanguin.

Cette simplification entraîne un certain nombre de recherches nouvelles, destinées à maintenir en solution les protéines sériques après l'addition de tous les réactifs de coloration, et à préciser les conditions dans lesquelles l'intensité de la coloration mesurée est attribuable au seul cholestérol.

1° L'obstacle de la précipitation des protéines par l'acide acétique a pu être levé par l'étude des proportions relatives de sérum et d'acide acétique indispensables pour éviter tout précipité perturbant la lecture photométrique. Ces proportions sont respectées grâce à une dilution aqueuse convenable du sérum.

2° L'extraction des lipides sériques, qui précède habituellement le dosage du cholestérol, est destinée à éliminer certains constituants susceptibles d'interférer dans la réaction de coloration. Ayant établi que la fraction et la dilution aqueuses du sérum n'avaient aucune influence sur la qualité de la réaction colorée, il restait à rechercher le moyen d'écarter l'incidence des colorations parasites dues en particulier aux protéines, à la bilirubine et éventuellement à l'hémoglobine.

Il serait trop compliqué d'évaluer pour chaque sérum l'erreur introduite par chacun de ces constituants dont la concentration est infiniment variable. C'est donc une évaluation globale des erreurs qui doit être envisagée, grâce à la réalisation d'un *témoin* pour chaque dosage.

Deux exigences sont à satisfaire pour la définition d'un témoin idéal :

— l'intensité de la coloration due aux composés parasites doit être la même dans le témoin et dans le dosage;

— le cholestérol présent ne doit pas participer à la coloration du témoin.

Si la réponse simultanée à ces deux impératifs n'a pu être trouvée, par contre les recherches suivantes ont permis d'écarter l'interférence des colorations parasites. Ces expériences ont porté d'une part sur les protéines totales délipidées, sur l'hémoglobine et la bilirubine pures, d'autre part sur le cholestérol libre et ses esters. Elles montrent que la première exigence peut être respectée, à la condition que dans le témoin les composés parasites, et plus particulièrement l'hémoglobine, se présentent en solution dans le mélange des acides acétique et sulfurique concentrés, c'est-à-dire dans le propre réactif de coloration, à l'exclusion du chlorure ferrique.

Toutefois, dans ces conditions, le cholestérol apporte une coloration faible mais non négligeable : le mélange des deux acides ne paraît donc pas satisfaire à la seconde exigence. L'emploi de ce mélange pour le témoin est cependant sans inconvénient pour la précision du dosage, car la faible coloration introduite par le cholestérol est proportionnelle à la concentration de ce dernier. Ainsi, la différence entre l'intensité de la coloration du dosage et celle du témoin demeure-t-elle constamment proportionnelle au cholestérol présent.

Conclusions. — La méthode de détermination sélective du cholestérol libre et du cholestérol total, que nous avions proposée, a pu être appliquée directement au sérum sanguin, grâce à l'élimination de deux inconvénients majeurs : la précipitation des protéines par les réactifs de coloration, l'interférence dans la coloration des composés parasites tels que protéines, bilirubine, hémoglobine.

L'intérêt de ce travail présente en Biologie plusieurs aspects importants.

C'est d'abord l'introduction d'une double simplification technique qui non seulement évite l'extraction des lipides et la séparation préalable du cholestérol libre, mais encore élimine les erreurs systématiques inhérentes à des opérations longues et délicates.

La technique a, de plus, l'avantage d'être utilisable en microméthode; elle est simple, facile à réaliser et d'exécution rapide.

En outre, la méthode nouvelle offre un caractère de généralité appréciable, puisque les résultats qu'elle apporte paraissent indépendants du taux des constituants normaux du sérum et qu'elle reste applicable aux sérums anormalement chargés en bilirubine ou en hémoglobine.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) E. Assous et M. Girard, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2462.

(2) M. Girard et E. Assous, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3752.

(3) M. Girard et E. Assous, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 1907.

(4) A. Zlatkis, B. Zak et A. Boyle, *J. Lab. and Clin. Med.*, 41, 1953, p. 485.

(*Faculté de Pharmacie* et *Hôpital Lariboisière, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure chimique de phospholipides de quatre souches de Mycobactéries* (1). Note (*) de Mlle **Florence Paul** et Mme **Erna Vilkas**, présentée par M. Georges Champetier.

Les phospholipides de *M. tuberculosis*, var. *hominis* H-37 Ra, de *M. avium* et de deux souches saprophytes, *M. phlei* et *M. smegmatis*, sont constitués par un mélange de phosphatidylinositol et de phosphatidylinositoglycosides contenant du mannose et du glucose. Les acides aminés dont la présence a été signalée, semblent provenir de contaminants peptidiques.

Des publications antérieures de ce laboratoire ont décrit des préparations phosphatidiques obtenues à partir de Mycobactéries et contenant divers acides aminés, dont le principal était la L-ornithine [(2), (3)]. Nous-même, après fractionnement chromatographique des phosphatides de *M. phlei* provenant d'une souche utilisée pour la production de mycobactine (4), avons obtenu quatre fractions contenant du phosphore, du glycérol, de l'inositol, du mannose, de l'acide glutamique, de l'acide aspartique, du glycocolle, de l'alanine, de la proline et de l'ornithine (5).

Ayant obtenu récemment à partir de deux souches de Mycobactéries (un mutant streptomycino-résistant de H-37 Rv et le B. C. G.) des préparations phosphatidiques exemptes d'azote [(6), (7)], nous avons étudié comparativement les phospholipides de quatre souches de Mycobactéries, afin de préciser leur structure et de vérifier si les acides aminés en font effectivement partie.

M. phlei. — Les phosphatides se présentent sous forme d'une poudre presque incolore, F 225° contenant 27 % de mannose, 2,1 % de phosphore et 0,5 % d'azote. Saponifiés, ils donnent 60 % d'étherosoluble, 35 % d'hydrosoluble et 3 % d'un précipité soluble dans le chloroforme. L'hydrolyse de ce précipité, suivie d'une chromatographie sur papier permettent d'identifier les acides aminés cités plus haut. L'hydrosoluble ne contient pas d'acides aminés. Après déphosphorylation et acétylation, l'hydrosoluble est chromatographié sur silicate de Mg-célite et donne des substances suivantes :

1° le triacétate de glycérol, $É_{0,02}$ 60°; calculé %, C 49,54; H 6,42; trouvé %, C 49,80; H 6,56;

2° l'hexaacétate d'inositol F 217° (pas d'abaissement avec un échantillon authentique);

3° un acétate, en faible quantité, que nous n'avons pas réussi à cristalliser, contenant 1 mol de mannose pour 1 mol d'inositol. Il s'agit donc d'acétate d'inositomonomannoside que nous avions obtenu à partir de phosphatides de B. C. G. sous forme cristalline (7);

4° un acétate F 133-135°, $[\alpha]_D + 54°$ contenant 2 mol de mannose et 1 mol d'inositol. Son analyse élémentaire est en accord avec la formule $C_{42}H_{56}O_{28}$ d'un dodécaacétate d'inositodimannoside (8).

La fraction étherosoluble contient surtout l'acide palmitique que nous avons isolé précédemment ([7]), accompagné toutefois de faibles quantités d'acides : myristique, C_{17} ramifié, octadécénoïque et tuberculostéarique.

Pour déterminer la position des acides gras, nous avons soumis le phosphatide intact à une hydrolyse acide ménagée selon Hanahan ([9]) et isolé un diglycéride F 65-66°, R_f 0,80 [sur couche mince d'acide silicique ([10])]. Par saponification, il donne 2 mol d'acides gras et 1 mol de glycérol identifié par chromatographie sur papier et dosé selon Hanahan ([11]).

Ces résultats permettent de déduire que les 2 mol d'acides gras sont liées au glycérol comme dans les autres phospholipides.

En conclusion, les phosphatides de *M. phlei* semblent être composés d'un phosphatidylinositol, d'un phosphatidylinositomonomannoside et d'un phosphatidylinositodimannoside, tandis que la présence d'acides aminés s'explique par une contamination des phospholipides par des peptides ou peptidolipides insolubles dans l'acétone. Signalons l'isolement d'un mélange de peptidolipides à partir du mycélium de *Nocardia asteroïdes* ([12]).

M. smegmatis ([18]). — Nous avons obtenu les phosphatides de cette souche sous forme d'une poudre jaunâtre, F 185°, $[\alpha]_D + 18°$ ($CHCl_3$) contenant 1,8 % de phosphore et 0,4 % d'azote. Parmi les constituants hydrosolubles, nous avons décelé le glycérol, l'inositol et le mannose (le dosage indique une très faible teneur en mannose). Après déphosphorylation, nous avons identifié surtout l'inositol et le glycérol libres. Il s'agit donc d'un phosphatidylinositol. Les acides gras semblent être l'acide palmitique et l'acide tuberculostéarique.

M. avium. — Le phosphatide aviaire, $[\alpha]_D + 29°$ ($CHCl_3$) F 208-210° contient 30 % de sucres, 2,1 % de phosphore et 1 % d'azote. Il contient 60% d'acides gras que nous avons identifiés comme étant les acides myristique, palmitique, C_{17} ramifié, octadécénoïque, tuberculostéarique et C_{19}, normal. Quant à la fraction hydrosoluble, elle contient du glycérol, du phosphore, de l'inositol, du mannose et du glucose.

La chromatographie sur papier du phosphatide aviaire intact, ainsi que de l'hydrosoluble, donne plusieurs taches révélables à la ninhydrine, dont la principale a un R_f légèrement différent de celui de l'ornithine et diffère de celui du phosphatide. Après hydrolyse, cette substance disparaît en libérant de l'ornithine. Il s'agit donc d'un peptide ou lipopeptide ayant la solubilité voisine de celle des phosphatides.

H-37 R.1. — Par précipitation nous avons séparé ce phosphatide en deux fractions dépourvues d'azote :

1° une fraction F 192°, $[\alpha]_D + 32°$ composée essentiellement d'un phosphatidylinositodimannoside et d'un phosphatide contenant l'inositol et plusieurs molécules de mannose (que nous avons isolé par ailleurs du B. C. G. et dont l'étude est en cours). Les acides gras de cette fraction

semblent correspondre aux acides palmitique, C_{17} ramifié, octadécénoïque, tuberculostéarique et C_{19} normal.

2° une fraction F 180-183° contenant le phosphatidylinositol et une petite quantité de phosphatidylinositopentaglucoside ([7]). Les acides gras isolés à partir de cette fraction semblent être les acides palmitique, octadécénoïque et tuberculostéarique.

Ces résultats permettent de conclure que les phospholipides de différentes souches de Mycobactéries sont constitués par un mélange de phosphatidylinositol dépourvu de sucres et de phosphatidylinositoglucosides contenant surtout du mannose et très peu de glucose.

Techniques utilisées. — Les phosphatides sont purifiés par précipitation de leur solution chloroformique par le méthanol. Leur désacylation alcaline ([13]) permet de séparer les fractions éthero- et hydrosoluble. Les acides gras sont méthylés par le diazométhane et chromatographiés en phase gazeuse avec le « Pye Argon Chromatographe ». La fraction hydrosoluble est déphosphorylée par chauffage avec l'ammoniaque à 14 % pendant 15 h à 150° et acétylée ensuite par l'anhydride acétique dans la pyridine. Les sucres sont dosés selon Johanson ([14]), l'inositol par une méthode microbiologique ([15]) et le phosphore d'après Fiske et Subbarow ([16]). L'hydrolyse acide totale se fait par chauffage de la substance en tube scellé à 110° avec HCl 6 N ([17]).

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) 61e Communications sur les constituants des Mycobactéries; 60e Communication, *voir* H. Demarteau-Ginsburg et A. M. Miquel, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1962 (sous presse).

([2]) M. Barbier et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 8, 1952, p. 590.
([3]) T. Gendre et E. Lederer, *Ann. Acad. Scient. Fennicæ*, 2, 1955, p. 313.
([4]) J. Francis, H. M. Macturk, J. Madinaveitia et G. A. Snow, *Biochem. J.*, 55, 1953, p. 596.
([5]) E. Vilkas et E. Lederer, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1156.
([6]) E. Vilkas et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 111.
([7]) E. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1005.
([8]) E. Vilkas et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1013.
([9]) D. J. Hanahan, *Fed. Proc.*, 16, 1957, p. 826.
([10]) W. C. Vogel, W. M. Doizaki et L. Zieve, *J. Lipid Rs.*, 3, 1962, p. 138.
([11]) D. J. Hanahan et J. N. Olley, *J. Biol. Chem.*, 231, 1958, p. 8.
([12]) M. Guinand, H. Michel et E. Lederer, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 848.
([13]) H. Brockerhoff et C. E. Ballou, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 49.
([14]) R. Johanson, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1331.
([15]) E. E. Snell, *Vitamin methods*, 1, 1950, p. 445.
([16]) C. H. Fiske et Y. J. Subbarow, *J. Biol. Chem.*, 66, 1925, p. 375.

([17]) Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (Grant n° E 28-38).

([18]) Les souches *M. smegmatis*, *M. avium* et H-37 R*a* ont été cultivées pendant quatre semaines sur milieu de Sauton.

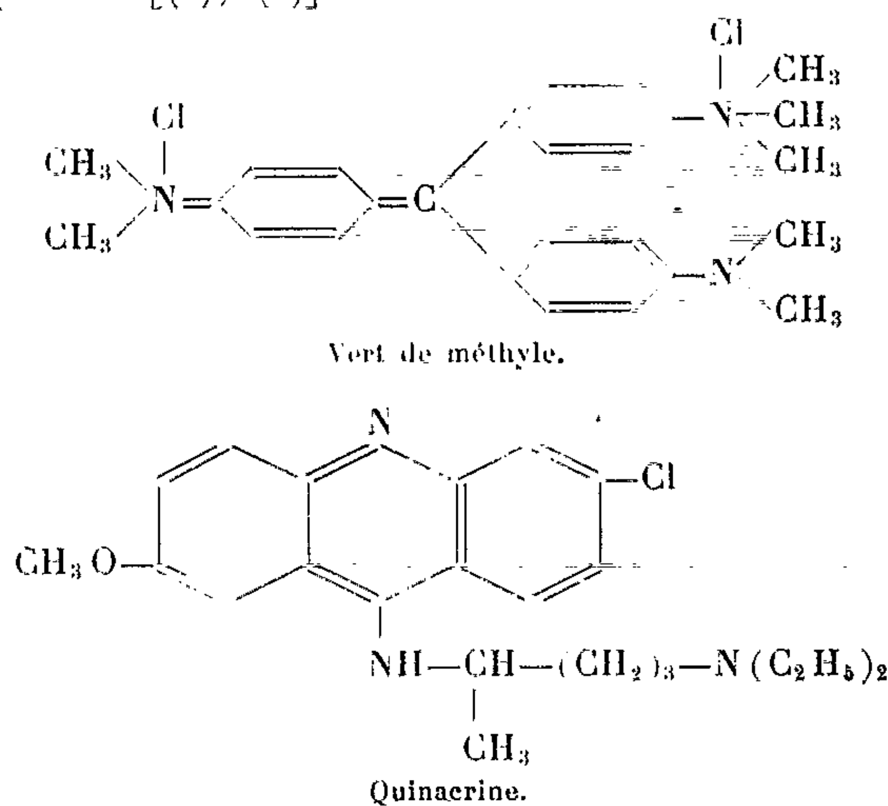
(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise*).

TOXICOLOGIE. — *Inhibition de la désoxyribonucléase (DNase) par complexation de l'acide désoxyribonucléique à l'aide de certains colorants.* Note de MM. **Jean-Bernard Le Pecq, Jean-Yves Le Talaer, Bernard Festy** et **René Truhaut**, présentée par M. René Fabre.

La quinacrine et le vert de méthyle se sont révélés inhibiteurs de la DNase cristallisée de Kunitz. L'étude de cette inhibition permet de calculer la taille d'un site enzymatique sur le DNA qui correspond à six nucléotides.

Les inhibiteurs de DNases présentent un intérêt théorique majeur; ils seraient, en effet, capables de protéger les acides désoxyribonucléiques (DNA) *in vivo* contre les enzymes qui sont répandues dans tous les organismes vivants et constituent ainsi un obstacle important à la révélation de leurs éventuelles propriétés biologiques ([1]).

Deux types généraux d'inhibiteurs peuvent être envisagés selon qu'ils agissent par fixation sur l'enzyme ou sur le substrat. A cette deuxième catégorie se rattachent certains colorants, tels que le vert de méthyle et la quinacrine. Ces composés, appartenant à deux séries chimiques bien différentes, ont une grande affinité pour les DNA avec lesquels ils forment des complexes [([2]), ([3])].



Vert de méthyle.

Quinacrine.

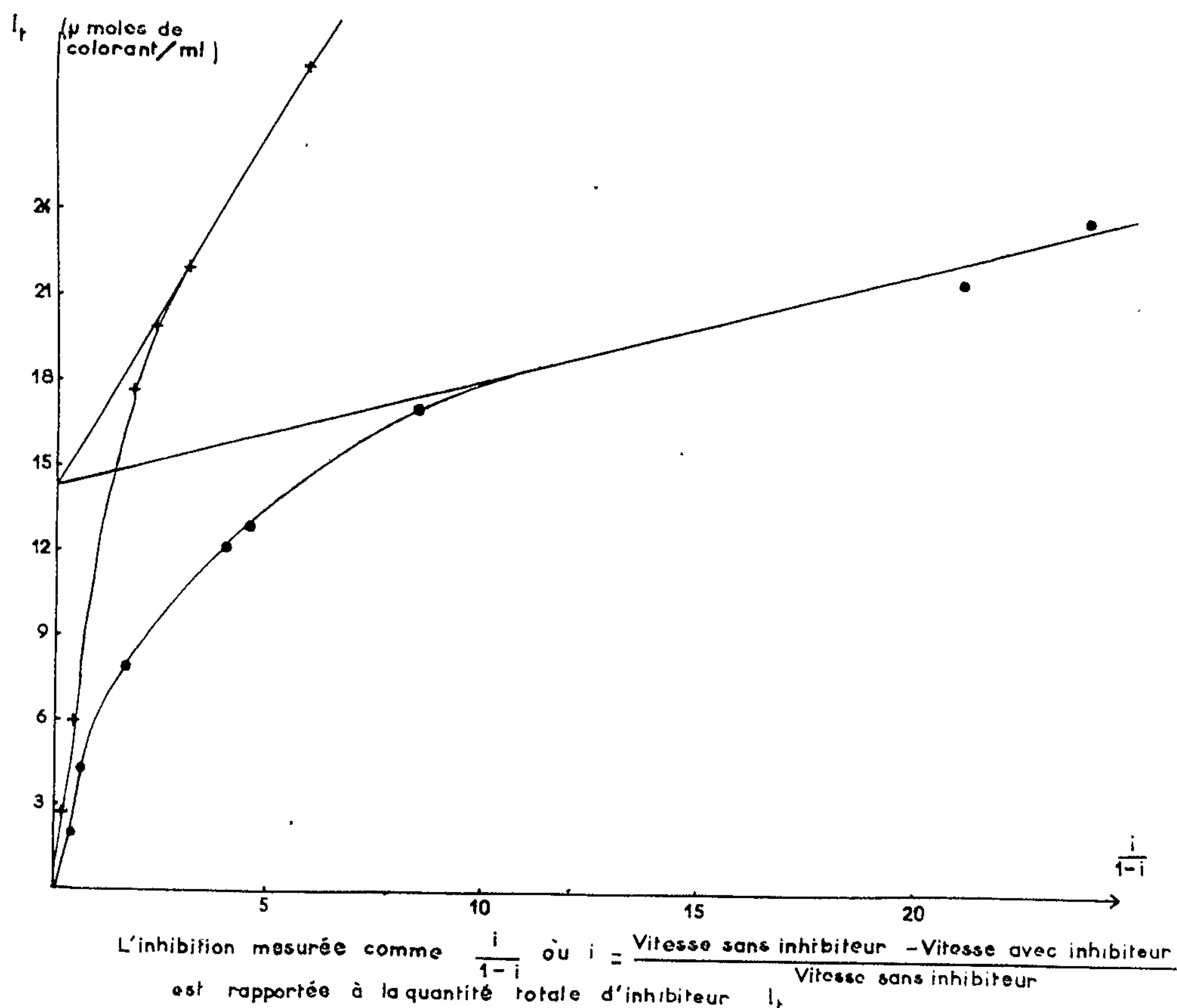
Comme on pouvait le prévoir, ils se sont montrés capables d'inhiber *in vitro* la DNase cristallisée de Kunitz ([1]). L'étude du mécanisme de cette inhibition nous a permis d'éclaircir en partie le mode d'action de la DNase.

Cette étude, préliminaire à des essais *in vivo*, a été limitée à des zones de pH et de concentration saline compatibles avec les milieux vivants (tampon tri-hydroxyaminométhane 0,04 M, pH 7,5, NaCl 0,14 M).

Les mesures ont porté sur la vitesse d'attaque du DNA par une quantité constante de DNase cristallisée en présence de quantités croissantes

de chacun des colorants. Elles ont été effectuées au moyen d'un viscosimètre du type « Couette » où la « vitesse de cisaillement » était constante (15 sec^{-1}).

Des deux composés examinés, le vert de méthyle s'est révélé être l'inhibiteur le plus puissant (*figure*).



\+ quinacrine (dichlorhydrate)-poids moléculaire : 473,5;
● vert de méthyle-poids moléculaire : 458,5.

Les mesures ont été effectuées à 25°C avec : DNA hautement polymérisé (300 μg/ml); DNase cristallisée de Kunitz (fournie par « Worthington ») (0,09 μg/ml); sulfate de magnésium 0,05 M en magnésium, tampon Tris, pH 7,5, 0,04 M.

L'étude théorique de ce phénomène peut être effectuée à partir de différentes hypothèses concernant le type de l'inhibition [5]. Les résultats précédents correspondent exactement au cas où l'inhibiteur se fixe sur le substrat au même site que l'enzyme; l'inhibition résulte, dans ces conditions, d'une diminution du nombre des molécules de substrat susceptibles d'être attaquées par l'enzyme.

Pour étendre cette théorie au cas du DNA, on peut assimiler chaque site enzymatique à une molécule de substrat et considérer ces « molécules de sites » comme indépendantes les unes des autres.

Il devient alors possible de déterminer la taille de ces sites, puisque le calcul montre que la courbe $It = f[i/(1 - i)]$ (*figure*) est asymptotique à une droite coupant l'axe des ordonnées en S*t*, S*t* étant égal au nombre total des molécules de substrat par millilitre de milieu, ou, dans ce cas, au nombre de « molécules de sites » par millilitre.

Puisqu'on connaît la concentration pondérale en μg/ml de DNA, le calcul du poids moléculaire de la « molécule de site » devient immédiat et aboutit à une valeur de 2 100. Le poids moléculaire moyen d'un nucléotide étant de 350, un site correspond à six nucléotides.

Pour les deux colorants, les droites asymptotiques se coupent au même point sur l'axe des ordonnées. Les essais ayant été effectués avec des concentrations de DNA identiques, il en résulte que la taille des sites est la même dans l'un et l'autre cas.

Nos constatations nous paraissent intéressantes à prendre en considération aussi bien pour l'étude des propriétés biologiques des acides désoxyribonucléiques et du mécanisme de l'action de la DNase que pour la compréhension des effets toxiques de certains colorants.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) R. M. Herriott, *Science*, 134, 1961, p. 256.
(2) N. B. Kurnick et M. Foster, *J. Gen. Physiol.*, 34, 1950, p. 147.
(3) N. B. Kurnick et I. E. Radcliffe, *J. Lab. Clin. Med.*, 48, 1956, p. 918.
(4) M. Kunitz, *J. Gen. Physiol.*, 33, 1950, p. 349 et 363.
(5) J. M. Reiner, in *Behavior of Enzyme Systems*, Burgess Publ., 1959, p. 156.

(*Unités de Chimiothérapie et de Biochimie, Institut Gustave-Roussy, et Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Influence de la croissance sur les échanges calciques étudiés par le calcium 45 chez le Rat.* Note (*) de MM. **Yves Cohen** et **Jean-Claude Stoclet**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Les courbes d'élution plasmatique du calcium 45 chez le Rat ne sont pas sous l'influence directe du sexe et de l'âge, mais du taux de croissance. Ces courbes admettent quatre termes exponentiels dont les deux derniers, les plus lents, modifiés par ce taux, mesurent principalement les échanges du calcium plasmatique avec le calcium mobilisé au cours de l'édification du squelette.

L'un de nous [Stoclet, 1960 [1]] a souligné la diversité des modalités des échanges du calcium entre le plasma et les organes chez le Rat pour le cœur, le muscle strié et l'utérus. Les courbes expérimentales d'élution plasmatique du ^{45}Ca diffèrent chez des animaux qui, pour un même poids, n'ont pas le même âge (mâles, deux mois; femelles, quatre mois) et sont arrivés à un stade de croissance plus ou moins avancé.

Pour étudier l'importance relative de chacun des facteurs, sexe, âge, état de croissance, sur les échanges calciques chez cet animal, nous groupons les rats de la façon suivante :

1° Même sexe, mais âge et poids différents :

— mâles : *a.* âgés de 60 jours pesant 200 ± 5 g (lot *a*, 15 animaux);
b. âgés de 150 jours pesant 300 ± 15 g (lot *b*, 9 animaux);

— femelles : *c.* âgées de 90 jours pesant 175 ± 5 g (lot *c*, 9 animaux);
d. âgées de 150 jours pesant 200 ± 5 g (lot *d*, 15 animaux);

2° Age identique, sexe et poids différents : lots *b* et *d*;

3° Poids identique, sexe et âge différents : lots *a* et *d*.

Les rats wistar proviennent d'un même élevage et leur courbe de poids nous est connue [2]. Les femelles sont en diœstrus.

Méthodes et calculs. — Au temps 0, nous injectons par voie intrapéritonéale 15 μC de $^{45}CaCl_2$ (0,02 mg de calcium dans 0,5 ml de solution de NaCl à 9 ‰). Le taux de calcium plasmatique est déterminé par la méthode de Patton et Reeder (1956) [3] et la radioactivité mesurée sur un précipité d'oxalate de calcium obtenu après minéralisation du plasma sanguin prélevé à des rats 4, 7 et 16 h après le début de l'expérience.

La variation en fonction du temps de la radioactivité spécifique du calcium plasmatique est mesurée avec les mêmes unités que précédemment [Stoclet, 1960 [1]] mais en rapportant à 100 g de poids corporel la radioactivité injectée aux différents animaux. Les équations des courbes d'élution plasmatique obtenues antérieurement deviennent :

Pour le plasma des rats mâles (200 g) :

$$RS_1 = 100\,e^{-49,0t} + 26\,e^{-1,00t} + 2,6\,e^{-0,184t} + 0,8\,e^{-0,025t}.$$

Pour le plasma des rats femelles (200 g) :

$$RS_2 = 90\,e^{-58,0t} + 24\,e^{-0,90t} + 8,6\,e^{-0,200t} + 3,0\,e^{-0,025t}.$$

La signification physiologique des deux premiers termes de ces équations a été étudiée par Stoclet [1960 ([4])]. Ces deux premiers termes correspondent aux échanges de calcium les plus rapides entre le plasma sanguin, les liquides interstitiels et les tissus; ils ne sont pas modifiés par des différences d'âge ou de sexe qui influent sur les deux termes les plus lents dont l'interprétation physiologique est abordée à la suite des expériences que nous rapportons ici. Les temps auxquels nos déterminations expérimentales sont effectuées permettent de mesurer graphiquement les valeurs C et D qui sont respectivement les radioactivités spécifiques à l'origine (temps o) du chacun de ces deux derniers termes.

TABLEAU I.

Radioactivité spécifique à l'origine du troisième terme (C) *et du quatrième terme* (D) *des équations décrivant l'élution plasmatique du* ^{45}Ca *chez les rats des lots a, b, c et d.*

(C) et (D) sont exprimés par le rapport :

$$\frac{\text{radioactivité (en pour-cent de la dose injectée à 100 g de poids corporel)}}{\text{calcium total (en mg)}}.$$

Lot.	*a.* (mâles de 60 jours et 200 g).	*b.* (mâles de 150 jours et 300 g).	*c.* (femelles de 90 jours et 175 g).	*d.* (femelles de 150 jours et 200 g).
C	2,60	13,20	8,50	13,50
D	0,80	1,90	1,35	3,60

Résultats. — Les courbes qui décrivent l'évolution de la radioactivité spécifique du calcium plasmatique entre 4 et 16 h après injection intrapéritonéale du ^{45}Ca sont parallèles pour les lots *a*, *b*, *c* et *d*, ce qui confirme les résultats précédents : la vitesse d'élution ne dépend ni de l'âge ni du sexe.

Les radioactivités spécifiques C et D, consignées dans le tableau I varient significativement d'un lot à l'autre :

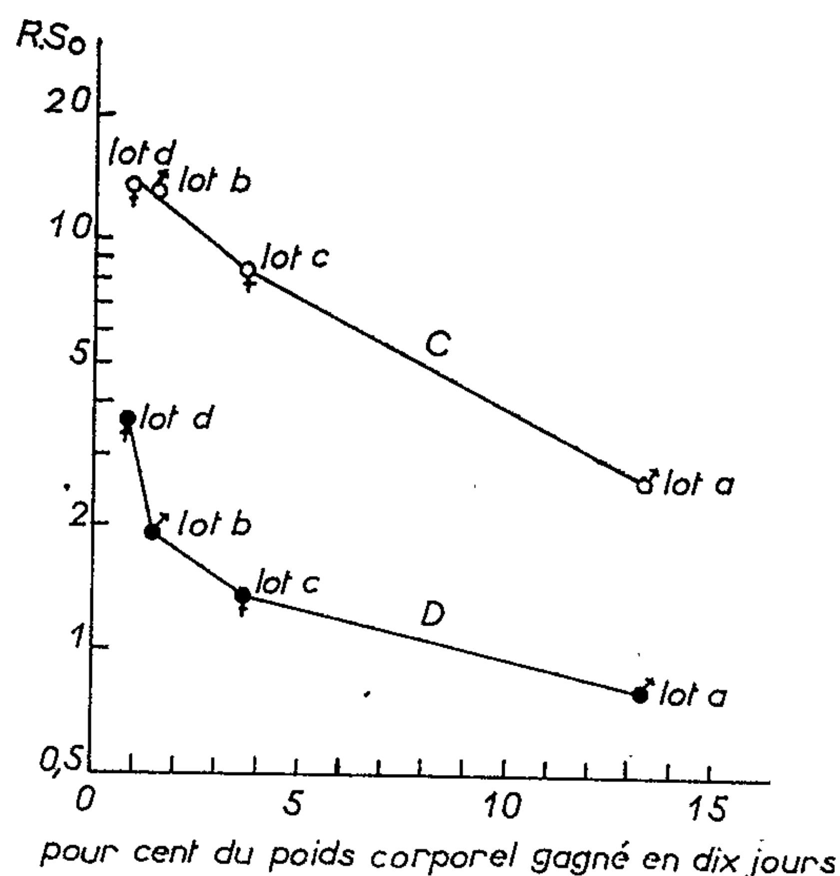
1° chez des animaux de même sexe, C et D sont d'autant plus élevés que les animaux sont plus âgés;

2° chez des animaux de même âge, C et D sont plus élevés chez les femelles que chez les mâles;

3° chez des animaux de même poids, C et D ne dépendent que de l'âge et du sexe.

Discussion. — Les radioactivités spécifiques C et D, sont inversement proportionnelles aux quantités de calcium mises en jeu par les échanges décrits par les 3e et 4e termes des équations des courbes d'élution plasmatique du ^{45}Ca injecté au Rat. Ces quantités de calcium sont donc d'autant plus grandes que l'animal est plus jeune, plus élevées chez le mâle que chez la femelle.

S'il n'est pas possible d'établir de rapport entre le poids des animaux et les variations observées, il est par contre facile de souligner une relation entre les variations de C et D et le taux de croissance défini comme le pourcentage d'augmentation de poids corporel dans une période de 10 jours (*figure*). Par conséquent, ces quantités de calcium, inversement proportionnelles à C et D, participent aux échanges mis en jeu par le développement somatique. Le sexe et l'âge n'interviennent que dans la mesure où ils règlent ce développement.



Radioactivité spécifique à l'origine (RS_0) du troisième terme (C) et du quatrième terme (D) des équations du type RS_1 et RS_2 mises en regard du taux de croissance des rats mâles ou femelles.

Conclusions. — Les courbes d'élution plasmatique du ^{45}Ca chez le Rat ne sont pas sous l'influence directe du sexe et de l'âge, mais du taux de croissance. Ces courbes admettent quatre termes exponentiels dont les deux derniers, les plus lents, modifiés par ce taux, mesurent principalement les échanges du calcium plasmatique avec le calcium mobilisé au cours de l'édification du squelette. Ces échanges sont d'autant plus intenses que le taux de croissance est plus élevé.

(*) Séance du 21 mai 1962.
(1) J.-C. STOCLET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1934.
(2) Le Département de Biologie du Commissariat à l'Énergie atomique et le Docteur F. Chevallier nous ont fourni les rats de leur élevage et les courbes de poids de ces animaux.
(3) J. PATTON et W. REEDER, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1026.
(4) J.-C. STOCLET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1834.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie,*
Faculté de Pharmacie de Paris et Commissariat à l'Énergie atomique.)

IMMUNOLOGIE. — *Vaccination simultanée des bovins contre la fièvre aphteuse à l'aide de deux souches vivantes avirulentes de type A et C.* Note (*) de MM. **Alain Paraf, Jean Asso, Michel Fougereau, Jean Verge, Louis Dhennin** et M[lle] **Léone Dhennin**, présentée par M. Gaston Ramon.

La vaccination anti-aphteuse monovalente A_5 ou C produit une immunité chez 85 à 90 % des bovins vaccinés. La vaccination bivalente simultanée réalisée avec les deux mêmes souches ne suscite l'immunité que chez 60 à 75 % des animaux.

Dans de précédentes Notes nous avions indiqué qu'il était possible de préparer un vaccin lyophilisé anti-aphteux de type C après culture *in vitro* d'une souche de virus apathogène pour le bovin [(1), (2), (3)]. Depuis lors nous avons obtenu dans des conditions similaires, que nous relaterons ultérieurement, l'atténuation du pouvoir pathogène à l'égard des bovins d'une souche de virus aphteux de type A_5.

Nous relatons ici une expérience où nous comparons l'immunité obtenue par l'immunisation bivalente (A + C) à celle observée après vaccination monovalente par A ou C.

Matériel. — Les souches de virus aphteux de type C et A_5 ont été modifiées passages en série sur lapins de plus en plus âgés (jusqu'à ce que le virus soit capable de se multiplier chez le Lapin de trois mois) et cultures en série *in vitro* sur rein de lapin, de cobaye ou de porc.

La souche C a ainsi subi 230 passages chez le Lapin et 30 passages en culture de tissus; la souche A_5 dans des conditions voisines a subi 90 passages chez le Lapin et 20 en culture de tissus.

Pour la préparation du vaccin chaque souche est inoculée dans des boîtes renfermant un tapis cellulaire de rein de porc, selon la méthode classique (2). Les boîtes sont incubées à 37° pendant 18 h; à la sortie de l'étuve on les additionne de sérum normal de cheval ou de veau à la concentration de 30 % et d'un tampon au bicarbonate de soude de façon à ajuster le pH à 8,2. Les flacons sont alors congelés à —20°, puis décongelés, centrifugés et leur contenu réparti en ampoule puis lyophilisé.

Les bovins sont des animaux de race et d'âge variables provenant du Finistère, n'ayant pas subi de contact naturel ou vaccinal avec le virus aphteux.

Protocole expérimental. — Les bovins sont placés par groupes de quatre dans les loges d'isolement du laboratoire.

La vaccination est effectuée par inoculation intramusculaire à l'encolure de 1 ml renfermant 10^5 à 10^6 DL_{50} (4) souriceau de chacune des souches; lorsqu'on pratique la vaccination bivalente le virus C est inoculé d'un côté, le virus A_5 de l'autre côté du cou. Des expériences préliminaires

nous ont montré que les résultats étaient identiques lorsqu'on utilisait ou 10^5 ou 10^6 DL_{50}. Les animaux sont observés chaque jour pendant trois semaines, laps de temps à la fin duquel ils reçoivent par voie intradermolinguale en deux points 10 000 DMI_{50} ([5]) d'un virus d'épreuve virulent. Les bovins sont abattus 6 ou 7 jours plus tard et examinés afin de rechercher les lésions spécifiques apparues au niveau des différentes muqueuses sensibles.

RÉSULTATS (tableau I). — 1° *Réactions vaccinales.* — Sauf chez une vache (lors d'une vaccination bivalente où il y eut apparition de gros aphtes sur la langue) les réactions vaccinales sont toujours bénignes. Il s'agit le plus souvent d'un petit aphte d'environ 6 à 8 mm de diamètre qui apparaît au bout de la langue ou parfois à un pied entre le 8e et le 15e jour après la vaccination. L'habitus de l'animal n'est pas modifié, son appétit est conservé, et seul un examen attentif permet de déceler la lésion : la lésion cicatrise en 24 ou 48 h; les réactions s'observent chez 20 % des animaux, qu'il s'agisse de vaccination monovalente ou bivalente.

TABLEAU I.

Vaccination monovalente A.	Réaction vaccinale.	Généralisation épreuve.	Immunité %.
Vaccin A, épreuve A.	4/17	2/17	88
» A + C, » A.	11/57	8/32	75
» A + C, » C.		10/25	60
» C, » C.	12/57	7/57	87
Témoins non vaccinés, épreuves avec A...	-	26/29	10
» » » » C...	-	35/37	7

2° *Valeur de l'immunité obtenue.* — Le tableau I nous permet de tirer les conclusions suivantes :

a. L'immunité, exprimée en pourcentage d'animaux résistants à l'épreuve, semble aussi bonne pour la souche A que pour la souche C, puisqu'elle est de l'ordre de 85 à 90 %. Une objection cependant peut être faite : les animaux vaccinés avec du vaccin monovalent A sont peu nombreux.

b. L'immunité obtenue par la vaccination bivalente simultanée en deux points différents semble atteindre un plus faible nombre de bovins : 60 à 70 %.

c. Il ne semble pas que l'une des souches soit prééminente, puisque la diminution du pourcentage des animaux immunisés est du même ordre chez les bovins éprouvés avec A ou avec C après une vaccination bivalente.

Les études sérologiques ultérieures nous permettront de savoir si dans certains cas il y a « exclusion mutuelle », c'est-à-dire si chez plus de 20 % des animaux ayant subi une vaccination bivalente il n'apparaît aucun des deux types d'anticorps A ou C.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1227.

(2) *Bull. Off. Intern. Épiz.*, 55, 1961, p. 1406.

(3) *Bull. Off. Intern. Épiz.*, 55, 1961, p. 1410.

(4) DL_{50} : dose de virus capable de provoquer la mort de 50 % des souriceaux Swiss âgés de 4 à 5 jours.

(5) DMI_{50} : dose minimale capable de faire apparaître un aphte sur la langue d'un bovin sensible sur la moitié des points inoculés.

(Laboratoire de Recherches vétérinaires à Alfort.)

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Suivant la suggestion formulée par M. **Pierre Tardi** au nom du Comité national de géodésie et géophysique, le Bureau d'un Comité national chargé d'organiser en France les opérations dites de l'**Année internationale du Soleil calme** est constitué ainsi qu'il suit :

Comité de direction : MM. **André Danjon**, **Pierre Tardi**, **Jean Coulomb**, **André Gougenheim**, membres de l'Académie;
Président : M. **Émile Thellier**;
Secrétaire général : M. **François Ducastel**.

Ce Bureau s'adjoindra, par cooptation, les membres qu'il jugera nécessaire, compte tenu des grands Services nationaux intéressés.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 7 mai 1962.)

Note présentée le 30 avril 1962, de M. *Etienne Wolff* et Mme *Emilienne Wolff*, Sur la culture pure organotypique de modules cancéreux humains *in vitro* :

Page 3452, 1re ligne du résumé, *au lieu de* Un cancer humain gastrique est cultivé depuis d'origine jours *in vitro*, *lire* Un cancer humain d'origine gastrique est cultivé depuis 110 jours *in vitro*.

(*Comptes rendus* du 14 mai 1962.)

Note présentée le 7 mai 1962, de MM. *Pierre Lépine*, *J.-André Thomas* et *Jean Leclerc*, Recherches préliminaires sur la prévention de la poliomyélite expérimentale chez le Singe, par injection de globulines anticorps provenant du lait de Vache :

Page 3469, 1re ligne de la bibliographie, *au lieu de* page 1960, *lire* page 1690.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1962.

(*Suite et fin.*)

Proceedings of the National Academy of sciences, India, 1961. Vol. XXXI, Section A. *Symposium on nitrogen Problem.* Part I : *World nitrogen position*, by NIL RATAN DHAR; Part II : *Studies on the nitrogen and Carbon status of some indian soils under semi-humid and humid conditions*, by S. P. RAYCHAUDHURI, N. S. ROSHA. Allahabad National Academy of sciences; 2 vol. 24 cm.

Physique, par JEAN-JACQUES TRILLAT. Tomes I et II. Paris, Claude Hermant, s. d.; 2 vol. 24 cm.

Adansonia. Tome I, fasc. 2, par HENRI HUMBERT et ANDRÉ AUBRÉVILLE. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1961; 1 vol. 25 cm.

Livre jubilaire consacré à la mémoire du professeur Paul Ancel, par ÉTIENNE WOLF, in *Archives d'anatomie, d'histologie et d'embryologie normales et expérimentales.* Suppl. au Tome XLVI, 1961, fasc. 1/8. Paris, Librairie Alsatia; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Les rayons cosmiques, par MAX MORAND. Paris, Armand Colin, 1962; 1 vol. 16,5 cm.

Commissariat général du Plan d'équipement et de la productivité. Quatrième plan 1962-1965. *La recherche scientifique et technique.* Rapport du Délégué général délibéré avec le Comité consultatif de la Recherche scientifique et technique, 1961; 1 vol. 27 cm.

Paul Fallot (1889-1960). *Sa vie. Son œuvre*, par MICHEL DURAND-DELGA. Extrait du *Bulletin de la Société géologique de France*, 7e série, t. III, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Algèbre et logique d'après les textes originaux de G. BOOLE et W. S. JEVONS. Introduction et adaptation française par FRÉDÉRIC GILLOT. Préface de GEORGES BOULIGAND. Paris, Librairie scientifique Albert Blanchard, 1962; 1 vol. 22,5 cm.

Énergie atomique. Glossaire des termes techniques. New York, United Nations, 1958; 1 vol. 28,5 cm (en langues anglaise, française, espagnole, russe).

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1962.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Étude et réalisation d'un magnétomètre à précession libre nucléaire*, par YVES BACONNIER. Thèse. Rapport C.E.A., n° 1 931. *Chambre de diffraction de rayons X à haute température sous vide poussé*, par JEAN-LOUIS BARON. Thèse. Rapport C. E. A., n° 2 076. *Préparation à l'état solide de mononitrure d'uranium massif à partir de poudres d'uranium et de nitrures supérieurs d'uranium*, par JACQUES MOLINARI. Thèse. Rapport C. E. A., n° 2 103. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1962; 3 fasc. 27 cm.

Premier Ministre. Délégation générale à la recherche scientifique et technique. *La recherche scientifique. IVe plan de développement économique et social : 1962-1965.* Numéro hors série, réalisé sous la direction de LOUIS VILLECOURT avec la collaboration de RENÉ COURTEIX. Paris, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Traité de botanique systématique, par MARIUS CHADEFAUD et LOUIS EMBERGER, Tome I. *Les végétaux non vasculaires. Cryptogamie*, par MARIUS CHADEFAUD. Tome II. fasc. I et II. *Les végétaux vasculaires*, par LOUIS EMBERGER. Paris, Masson, 1960; 3 vol. 26 cm.

Ciba foundation. Symposium jointly with the Co-ordinating Committee for symposia on drug action on *Enzymes and drug action.* London, J. and A. Churchill, 1962; 1 vol. 21 cm.

Éléments de physiologie, par JEAN MALMÉJAC. Paris, Éditions médicales Flammarion, 1962; 1 vol. 20 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Biographie du tabac havanais, par GASPAR JORGE GARCIA GALLÓ. Seconde édition. Traduit de l'espagnol par ODETTE LEPOUREAU DE FRIAS et ANA CABRERA LÓPEZ. La Havane, Cuba territoire libre de l'Amérique, Année de l'Éducation, 1961; 1 vol. 20 cm.

Flore du Gabon, n° 3. *Irvingiacées. Simaroubacées. Burséracées*, par ANDRÉ AUBRÉVILLE. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1962; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Henri Humbert).

Les graminées (Poaceæ) d'Afrique tropicale. I. Généralités, Classification, Description des genres, par HENRI JACQUES-FÉLIX. Préface de G. MANGENOT. Paris, Institut de recherches agronomiques tropicales et des cultures vivrières, 1962; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Henri Humbert).

Recherche et dosage des éléments traces. Spectrophotométrie d'absorption. Spectrographie d'émission. Polarographie, par MAURICE PINTA. Préface de FÉLIX TROMBE. Paris, Dunod, 1962; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Raoul Combes).

Comité international des Poids et mesures. *Procès-verbaux des séances*, 2e série, tome 28, 49e session, 4-20 octobre 1960. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 fasc. 22 cm (présenté par M. André Danjon).

Flore de Madagascar et des Comores (Plantes vasculaires). 189e famille. *Composées.* par HENRI HUMBERT. Tome II. Paris, Typographie Firmin-Didot, 1962; 1 vol. 25 cm.

Nouveau traité de Chimie minérale, publié sous la direction de PAUL PASCAL. Tome V. *Zinc. Cadmium. Mercure*, par P. BAUD, H. BRUSSET, J. JOUSSOT-DUBIEN, J. LAMURE, PAUL PASCAL. Paris, Masson, 1962; 1 vol. 26 cm.

La vie, par JEAN ROSTAND et ANDRÉE TÉTRY. Paris, Larousse, 1962; 1 vol. 30 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Institut suisse de Météorologie. *Bulletin technique de la Suisse romande*, n° 18, novembre 1961 : *Bases physiques et mathématiques des mécaniques statistiques de la turbulence*, par FRANÇOIS BAATARD. N° 27, janvier 1962 : *Abaque pour le calcul de la hauteur et des effluents d'une cheminée industrielle*, par JEAN LUGEON. Lausanne, Édition de la Société du bulletin technique de la Suisse romande; 2 fasc. 29,5 cm.

The second of ephemeris time, by WILLIAM MARKOWITZ. Washington, U. S. Naval Observatory, s. d.; 1 extrait 24 cm.

Committee decisions with complementary valuation, by DUNCAN BLACK, R. A. NEWING. London, Edinburgh, Glasgow, William Hodge and Company limited, 1951; 1 vol. 22 cm.

150th anniversary of the revolution de Mayo. *Proceedings of the international meeting on problems of astrometry and celestial mechanics*. La Plata, National University, Astronomical Observatory, 1961; 1 fasc. 26,5 cm.

Nonlinear oscillations, by NICHOLAS MINORSKY. Toronto, New York, London, D. Van Nostrand Cy, 1962; 1 vol. 23,5 cm.

Commissariat général du plan d'équipement et de la productivité. Quatrième plan de développement économique et social. *Rapport général de la Commission de l'équipement culturel et du patrimoine artistique*. Paris, Imprimerie nationale, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Institut des parcs nationaux du Congo et du Ruanda-Urundi. Exploration du Parc national Albert et du Parc national de la Kagera. II. Mission Kai Curry-Lindahl (1951-1952, 1958-1959). Fasc. 1. *Contribution à l'étude des Vertébrés terrestres en Afrique tropicale*, par KAI CURRY-LINDAHL. Bruxelles, 1961; 1 vol. 28 cm.

Id. *Exploration du Parc national de la Garamba*. Mission H. de Saeger. Fasc. 24. 1. *Acari*, by GERALD W. KRANTZ. 2. HISPINÆ, von ERICH ULHMANN. 3. *Bibionidæ and Dorilaidæ*, by ELMO HARDY. Bruxelles, 1961; 1 vol. 28 cm.

Analytik organischer Verbindungen, von STIG VEIBEL. Berlin, Akademie-Verlag, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Collection de Monographies de chimie organique. Compléments au Traité de chimie organique. I. *Identification des substances organiques. Un manuel des méthodes qualitatives et quantitatives*. par STIG VEIBEL. Adaptation française par R. PANICO. Paris, Masson, 1957; 1 vol. 25.5 cm.

LÉONARD DE VINCI. *Dessins scientifiques et techniques*, présentés par PIERRE HUARD et MIRKO DRAZEN GRMEK. Paris, Les éditions Roger Dacosta, 1962; 1 vol. 28 cm (présenté par M. Clément Bressou).

Publications du service des antiquités du Maroc. Fasc. 14. *Corpus des gravures rupestres du Grand Atlas* (2e partie), par JEAN MALHOMME. Fasc. 16. *Le cadre paléogéographique de la préhistoire du Maroc atlantique*, par PIERRE BIBERSON. Fasc. 17. *Le paléolithique inférieur du Maroc atlantique*, par PIERRE RIBERSON. Babat, Service des Antiquités du Maroc, 1961; 3 vol. 28 cm (présenté par M. Camille Arambourg).

Rouelle and stahl-the phlogistic revolution in France, by RHODA RAPPAPORT, in *Chymia*. Annual studies in the history of chemistry, 7; 1 fasc. 23 cm.

Gustave-Gaspard Coriolis, par L. S. FREIMAN. Moscou, Académie des sciences de l'U. R. S. S., 1961; 1 fasc. 21,5 cm (en langue russe).

Adaptation de la Gerboise au milieu désertique. Étude comparée de la thermorégulation chez la Gerboise (Dipus Ægyptius) *et chez le Rat blanc*, par JOHN P. KIRMIZ. Alexandrie, Société de publications égyptiennes, 1962; 1 vol. 24 cm.

Cahiers du Séminaire d'économétrie, publiés sous la direction de RENÉ ROY. No 6, *Théorie générale, gestion des entreprises, cycles économiques, planification*. Paris, Éditions du Centre national de la recherche scientifique, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Programme d'échanges en sciences nucléaires. Vienne, Agence internationale de l'énergie atomique, 1962; 1 fasc. 21 cm.

Les engins stratégiques à longue portée, forme nouvelle de guerre totale, par HENRI MOUREU, in *La Semaine nationale de la sécurité*, 1947, p. 17; 3 feuilles photocopiées, 27 cm.

Énergétique de la fusée, par HENRI MOUREU. Paris, Revue de l'Enseignement supérieur, no 4, 1959; 1 fasc. 24,5 cm.

Pollution de l'atmosphère par les véhicules automobiles, par HENRI MOUREU. Extrait de la revue *Le pharmacien de France*, n° 23, 1960; 6 pages, 27 cm.

Satellites artificiels, engins balistiques et engins cosmiques, par HENRI MOUREU, in *Revue technique européenne*. Conférence prononcée devant la Société des arts de Genève, le 18 janvier 1960; 1 extrait 30 cm.

Les divers aspects de la pollution par les gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, par HENRI MOUREU. Extrait de la *Revue de pathologie générale et de physiologie clinique*, n° 730, juillet 1961. Paris, Pacomhy; 1 fasc. 24 cm.

La végétation des savanes dans le sud de la république du Congo, par JEAN KŒCHLIN. Paris, Office national de la recherche scientifique et technique Outre-Mer et Montpellier, Imprimerie Charité, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Ministère des affaires étrangères. Direction générale des Affaires culturelles et techniques. *Rapport d'activité* 1961. Paris, 1 fasc. 27 cm.

The first ascent of Mont Blanc. Published on the occasion of the Centenary of the Alpine Club, by T. GRAHAM BROWN and Sir GAVIN DE BEER. With a foreword by Sir JOHN HUNT. London, Oxford University Press, 1957; 1 vol. 22 cm.

Quantification in Chemistry, by HENRY GUERLAC. Reprinted from *Isis*, vol. 52, Part 2, June 1961; 1 fasc. 25,5 cm.

A curious Lavoisier episode, by HENRY GUERLAC. Reprinted from *Chymia*, p. 103-108, s. d.; 1 extrait 23 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 JUIN 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

M. le **PRÉSIDENT** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 13 juin au lieu du lundi 11.

M. **MAURICE ROY** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de rendre compte à l'Académie d'une manifestation scientifique internationale qui s'est déroulée dans notre capitale les 28, 29 et 30 mai.

L'an dernier, sur ma proposition, l'Union Internationale de Mécanique théorique et appliquée décidait de tenir à Paris, en 1962, un Symposium consacré à la Dynamique des satellites artificiels. Le Comité scientifique, que j'avais le grand honneur de présider, comprenait le Docteur Hugh Dryden, Correspondant de notre Compagnie, le Professeur Léonid Sedov, savant mondialement connu, le Docteur King-Hele et le Professeur Mc Vittie.

La Faculté des Sciences de Paris a été représentée au Symposium par son vice-doyen, le Professeur L. Gauthier.

Selon les règles de l'Union citée, ce Symposium était réservé à des savants spécialement invités, et en nombre assez restreint pour permettre des discussions directes et prolongées de spécialistes traitant un sujet limité. Il s'agissait, en l'espèce, de faire le point des connaissances actuelles sur un problème fondamental de Mécanique, à savoir les nature et lois des forces réelles qui déterminent le mouvement des satellites artificiels qui, depuis le lancement du premier *Spoutnik*, le 4 octobre 1957, ont gravité ou gravitent autour de la Terre.

Ce Symposium a réuni 40 participants représentant huit nations, parmi lesquels prédominaient naturellement les savants américains et

soviétiques venus confronter, dans le cadre fixé, principes, méthodes et résultats de leurs expériences.

Les réunions se sont déroulées dans une excellente atmosphère de coopération scientifique.

Les Mémoires présentés vont être réunis en un volume dont la publication est prévue dans un délai de six mois.

Sans entrer dans le détail des travaux de ce Symposium, je me bornerai ici à mentionner quelques points.

La loi de Newton de l'attraction universelle reste inébranlée, étant retenue comme l'expression la plus sûre de la force de gravitation pour prévoir la trajectoire des satellites en cause, et pour rattacher à d'autres causes les altérations constatées de cette trajectoire. L'effet de relativité a été traité par un auteur et reconnu négligeable. Mais, le couplage entre les mouvements du centre d'inertie et autour de celui-ci a été discuté et apprécié, un couple d'origine magnétique intervenant de façon appréciable dans ce dernier mouvement, concurremment avec le très faible couple d'origine gravitationnelle.

Les forces extérieures de surface, ou « résistances », telles que la résistance de milieu ou celle de charge électrique ont été discutées, et leurs appréciations comparées. Ces forces sont extrêmement minimes, mais l'effet plus ou moins séculaire des perturbations qu'elles occasionnent est très appréciable, surtout pour les satellites de basse altitude.

L'interprétation des résultats accumulés depuis quatre ans et demi, et déjà excessivement nombreux, entraîne une profonde révision des supputations antérieures sur la nature, la composition et les propriétés, notamment de densité et de température, de la très haute atmosphère et de l'espace environnant.

Le Symposium de Paris marquera sans doute une étape dans le progrès des connaissances scientifiques relatives à ces problèmes fondamentaux de la Dynamique des satellites artificiels, problèmes dont l'importance est primordiale pour la future exploration humaine de l'espace extra-atmosphérique.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **Raymond Turpin**, élu membre de la Section de Médecine et Chirurgie le 12 mars 1962, en remplacement de M. *Georges Guillain*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le Président donne lecture du décret, en date du 23 mai 1962, approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée des **Journées d'études sur le contrôle optimum et les systèmes non linéaires**, qui auront lieu à Saclay, sous le patronage du Comité national français de radio-électricité scientifique, du 13 au 16 juin 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie un fascicule publié par l'Observatoire d'Abbadia intitulé : *Mouvements propres de 913 étoiles repérées de la zone du catalogue photographique de Bordeaux*, par Louis Etchegorry et Martin Tellechea.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

par M. **Gustave Ribaud**, quatre tomes faisant partie de la section de physique dirigée par lui de la Collection *Euclide*, et intitulés : *Électronique*, par Robert Guillien. I. *Tubes électroniques à vide amplificateurs*; II. *Oscillations. Hyperfréquences. Tubes à gaz*; III. *Semi-conducteurs. Cellules photoélectriques et compteurs*; IV. *Télévision et radar. Calcul électronique. Servomécanismes*;

par M. **Georges Champetier**, le second volume de son ouvrage, publié en collaboration avec M. Henri Rabaté : *Physique des peintures, vernis et pigments*;

par M. **Pierre-Paul Grassé**, un ouvrage publié par le Centre international de synthèse, intitulé : *La vie et l'œuvre de Réaumur* (1683-1757), dont il a écrit la *Préface*;

par M. **Jean Piveteau**, *Cerveaux d'animaux disparus. Essai de paléoneurologie*, par Colette Dechaseaux, dont il a écrit la *Préface*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Université de Toulouse. Faculté des sciences. Laboratoire de génie électrique. *Travaux et publications*.

2° Commissariat à l'énergie atomique. *Modération des neutrons aux très basses températures*, par Albert Lacaze (Thèse, Grenoble).

3° Id. *Étude de la diffusion des neutrons rapides. Section efficace de déplacement*, par Jean-Paul Millot (Thèse, Paris).

4° *Physikertagung Wien*. Hauptvorträge von der Gemeinsamen Jahrestagung 1961 des Verbandes deutscher physikalischer Gesellschaften und der österreichischen physikalischen Gesellschaft. Herausgegeben von E. Brüche.

5° GEORG SCHREIBER. *Der Bergbau in Geschichte Ethos und Sakralkultur.*

6° United States atomic energy commission. *The effects of nuclear weapons.* SAMUEL GLASSTONE, editor.

7° Académie des sciences de l'Estonie. Institut de la construction. *Uurimusi ehituse alalt (Recherches sur la construction).* I.

PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la chaire de préhistoire du Muséum national d'histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Lionel Balout* obtient 52 suffrages; il y a 2 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *Pierre Biberson* obtient 45 suffrages; il y a un bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne..............M. **LIONEL BALOUT.**
En seconde ligne............M. **PIERRE BIBERSON.**

M. **GEORGES POIVILLIERS** est désigné pour représenter l'Académie au Xe **CONGRÈS DE LA FÉDÉRATION INTERNATIONALE DES GÉOMÈTRES**, qui se tiendra à Vienne, Autriche, du 24 août au 1er septembre 1962.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur le métabolisme du soufre. Couverture partielle des besoins soufrés du Rat adulte par l'acide thioctique libre.* Note (*)
de M. **Léon Binet**, Mlle **Arlette Lefebvre** et M. **Georges Wellers.**

Chez le Rat adulte, l'acide thioctique administré avec la nourriture subit une certaine oxydation en sulfates et couvre environ 17 % du minimum des besoins des animaux en soufre. Le rôle physiologique de l'acide thioctique chez le Rat n'est peut-être pas limité à la seule participation aux réactions enzymatiques actuellement connues.

On sait que l'acide thioctique [acide 6.8-dithioctique, acide α-lipoïque,

$$\begin{array}{l} S\text{———————}S \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH\text{—}(CH_2)_4\text{—}COOH \end{array}$$

] est très répandu chez les êtres vivants. Il s'y trouve sous forme conjuguée avec la thiamine [(1), (2)] et des protéines, ainsi, par exemple, dans des préparations purifiées des oxydases de l'acide pyruvique (3) et de l'acide α-cétoglutarique (4). Son rôle physiologique chez les animaux supérieurs est assez mal connu, mais il est cependant démontré que lors de la décarboxylation oxydative des acides cétoniques, l'acide thioctique intervient conjointement avec la cocarboxylase et la coenzyme A (5). Son métabolisme chez les animaux supérieurs est actuellement presque ignoré. Il semble bien que ceux-ci soient capables de le synthétiser, puisque son absence dans la nourriture ne s'accompagne d'aucun symptôme de carence (6), mais on ignore tout de cette synthèse et de ses transformations métaboliques.

Dans ces conditions il nous paraît intéressant de préciser le rôle éventuel de l'acide thioctique dans la couverture des besoins soufrés du Rat adulte.

En effet, si son rôle physiologique se limite à son intervention dans quelques processus enzymatiques, il semble très probable que sa participation à la couverture des besoins globaux du Rat en soufre doit être très réduite, sinon imperceptible, étant donné le caractère réversible de l'oxydation et de la réduction de son groupement disulfure-sulfhydrile. Au contraire, si l'acide thioctique est susceptible de couvrir une partie appréciable des besoins soufrés, son rôle physiologique pourrait être plus étendu que ce qu'on en connaît actuellement.

D'autre part, l'étude quantitative de l'élimination de différentes formes du soufre chez des animaux recevant de l'acide thioctique comme unique source de soufre exogène, permet de se rendre compte s'il subit *in vivo* un métabolisme propre.

Dans la présente Communication sont exposés les résultats obtenus chez le Rat adulte mâle maintenu sur un régime de bases entièrement synthétique et contenant de l'acide thioctique à l'exclusion de tout autre composé soufré, sauf la thiamine. La composition détaillée de ce régime de base a été publiée antérieurement ([7]), ainsi que le dispositif expérimental ([8]) et les méthodes de dosage des différentes fractions du soufre excrété ([9]).

Les résultats obtenus, calculés pour un jour d'expérience et pour 1 kg du poids moyen des animaux sont résumés dans le tableau I, parallèlement aux résultats précédemment obtenus avec des rats maintenus sur le même régime de base, mais ne contenant pas d'acide thioctique, c'est-à-dire sur le « régime sans soufre » ([7]). Le calcul statistique de l'erreur sur les moyennes est fait avec le seuil de signification de 95 %.

Tableau I.

Métabolisme de l'acide thioctique.

Animaux.			Durée de l'expérience (jours).	Soufre (mg/jour/kg du poids moyen).								
	Poids (g)				Excrété.							
					Urine.							
N°	initial.	final.		Ingéré.	Total.	« Neutre ».	Sulfates conjugués.	Sulfates libres.	Fèces S. total.	Poils S. total.	Total.	Bilan.
					Régime avec l'acide thioctique.							
104	248	196	20	52,34	56,43	48,71	2,19	5,62	16,24	2,40	76,16	—22,82
				±1,65	±1,00	±0,76	±0,32	±0,40	±1,06	...	±0,69	± 1,47
175	212	164	18	50,17	47,49	41,49	2,54	3,46	19,50	1,60	68,59	—18,42
				±6,87	±4,18	±5,16	±1,01	±0,78	±2,05		±5,97	± 1,35
176	213	155	18	42,67	44,05	38,17	2,03	3,85	16,69	2,20	62,96	—20,27
				±1,24	±3,87	±4,49	±0,54	±0,77	±1,77		±5,46	± 1,55
178	230	181	17	54,06	52,84	44,83	2,24	5,77	19,71	2,00	74,55	—20,49
				±6,93	±6,26	±6,71	±0,43	±0,65	±0,78		±6,47	± 1,50
179	236	182	17	44,94	46,07	38,30	2,13	5,64	19,93	2,20	68,20	—21,05
				±0,63	±1,50	±1,42	±0,40	±0,58	±0,47		±1,67	± 1,57
Moyennes.........				48,90	49,53	42,46	2,22	4,86	18,33	2,08	69,94	—21,04
				±2,15	±1,81	±1,92	±0,11	±0,33	±0,65		±2,19	± 0,76
					Régime sans soufre.							
Moyennes.........				0,00	10,21	7,29	2,19	0,56	15,67 (*)		25,88	—25,88
					±0,69	±0,44	±0,10	±0,09	±1,20		±1,19	± 1,19

(*) Le dosage est fait sur le mélange des fèces et des poils.

Ce tableau montre que : 1° le taux des sulfates libres urinaires des animaux recevant de l'acide thioctique alimentaire (en moyenne 4,80 ± 0,33 mg/jour/kg) est significativement supérieur à celui des animaux maintenus sur le régime dépourvu de soufre (0,56 ± 0,09 mg/jour/kg). Il faut en conclure que dans les conditions de notre expérimentation l'acide thioctique alimentaire subit une oxydation en sulfates. Cepen-

dant, le taux de cette oxydation est très faible et n'excède pas 10 % de la quantité d'acide thioctique administré; 2° les bilans des animaux recevant de l'acide thioctique comme unique source de soufre (en moyenne — 21,04 ± 0,76 mg/jour/kg) sont significativement moins négatifs que ceux des animaux se trouvant au niveau de la « dépense soufrée endogène spécifique » (— 25,88 ± 1,19 mg/jour/kg). Ceci montre qu'administré avec la nourriture, l'acide thioctique est utilisé pour la couverture des besoins soufrés des rats adultes et possède, par conséquent, une certaine valeur métabolique propre. Il faut souligner, cependant, que cette valeur métabolique est médiocre puisque l'acide thioctique fournit seulement 4,84 mg/jour/kg du soufre utilisable (25,88 — 21,04) sur le minimum de 25,88 nécessaires, c'est-à-dire environ 17 % du besoin global théorique. Néanmoins, cela semble indiquer que le rôle physiologique de l'acide thioctique chez le Rat n'est peut-être pas limité à la seule participation aux réactions enzymatiques actuellement connues.

En résumé, chez le Rat adulte, l'acide thioctique administré avec la nourriture subit une certaine oxydation en sulfates et couvre environ 17 % des besoins minimaux des animaux en soufre.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) L. P. Hager, J. D. Fortney et I. C. Gunsalus, *Fed. Proc.*, 12, 1953, p. 43; R. S. Schweet et K. Cheslock, *J. Biol. Chem.*, 199, 1952, p. 749.

(2) D. R. Sanadi, J. W. Littlefield et R. M. Block, *J. Biol. Chem.*, 197, 1952, p. 851.

(3) L. J. Reed et B. G. De Busk, *Fed. Proc.*, 13, 1954, p. 723.

(4) Z. G. Banhidi, *Contrib. to the Molecular Physiol. of Thiamine* (*Thèse Doct.*, Stockholm, 1960).

(5) L. J. Reed, M. Koike, M. E. Levitch et F. R. Leach, *J. Biol. Chem.*, 232, 1958, p. 143; L. J. Reed, F. R. Leach et M. Koike, *J. Biol. Chem.*, 232, 1958, p. 123.

(6) L. J. Reed, *Physiol. Rev.*, 33, 1953, p. 544.

(7) G. Wellers et J. Chevan, *J. Physiol.*, Paris, 51, 1959, p. 723.

(8) G. Wellers, *J. Physiol.*, Paris, 50, 1958, p. 565.

(9) G. Wellers et J. Chevan, *Rev. Fr. d'Études Clin. et Biol.*, 7, 1962, p. 98.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

CYTOPATHOLOGIE. — *Étude au microscope électronique sur le poumon des mineurs de charbon.* Note (*) de MM. **Albert Policard, Charles Gernez-Rieux, Albert Tacquet, André Collet, Jean-Charles Martin**, et Mlle **Simone Prégermain** (1).

Dans le poumon d'un mineur au charbon (12 ans de travail au fond) la répartition des particules minérales, dans les cellules à poussières, est étudiée sur coupes ultraminces au microscope électronique. Ces particules ne semblent pas avoir d'action novice directe sur les infrastructures du cytoplasma.

Jusqu'en ces derniers temps, l'étude microélectronique du poumon humain pneumoconiotique s'était heurtée à deux difficultés majeures, celle d'une fixation immédiate des pièces et celle de la microtomisation ultramince de tissus renfermant des particules minérales très dures. La possibilité de prélèvements sur des poumons enlevés chirurgicalement au cours d'exérèses et l'utilisation du couteau de diamant de Fernandez-Moran, capable de faire des coupes ultraminces dans des minéraux, ont permis de résoudre ces difficultés.

Nous avons pu ainsi obtenir des coupes ultraminces de poumons pneumoconiotiques et les examiner au microscope électronique, dans d'excellentes conditions techniques. De telles coupes avaient été tentées pour la première fois par Schlipköter (2) et Kikuth (3). Les observations inframicroscopiques, devenues maintenant plus faciles, permettent des observations plus complètes.

Nous avons pu ainsi préciser ce qui se passait dans des cellules pulmonaires humaines chargées des poussières respirées dans les mines de houille.

Les présentes observations microélectroniques concernent le cas d'un mineur de charbon du Nord-Pas-de-Calais ayant travaillé 12 ans au fond de la mine et opéré un an et demi après sa sortie du travail empoussiéré, pour une tuberculose localisée. Le cas est banal, sans rien d'exceptionnel. Il tire son intérêt de cela. La zone pulmonaire examinée était, bien entendu, normale, sans lésions tuberculeuses.

Les images microélectroniques, obtenues avec le microscope RCA, EMU, 3D à 100 kV, ont permis les observations suivantes sur les cellules phagocytaires (macrophages) chargées de particules minérales et encombrant le poumon.

1. Particules minérales. — Les cellules renferment des particules minérales de deux catégories :

A. *Les particules de houille* sont très caractéristiques.

Leur structure se superpose exactement à celles décrites dans des coupes minéralogiques ultrafines (4).

Ces particules sont de taille très variable, allant de 0,2 à 6 et parfois (pour des particules en aiguilles) 10 μ. Deux points sont à noter en ce qui

MM. A. Policard, C. Gernez-Rieux, A. Tacquet,
A. Collet, J.-C. Martin et Mlle S. Prégermain.



Fig. 1. — Histiocyte situé dans la paroi alvéolaire et ayant phagocyté des particules minérales.

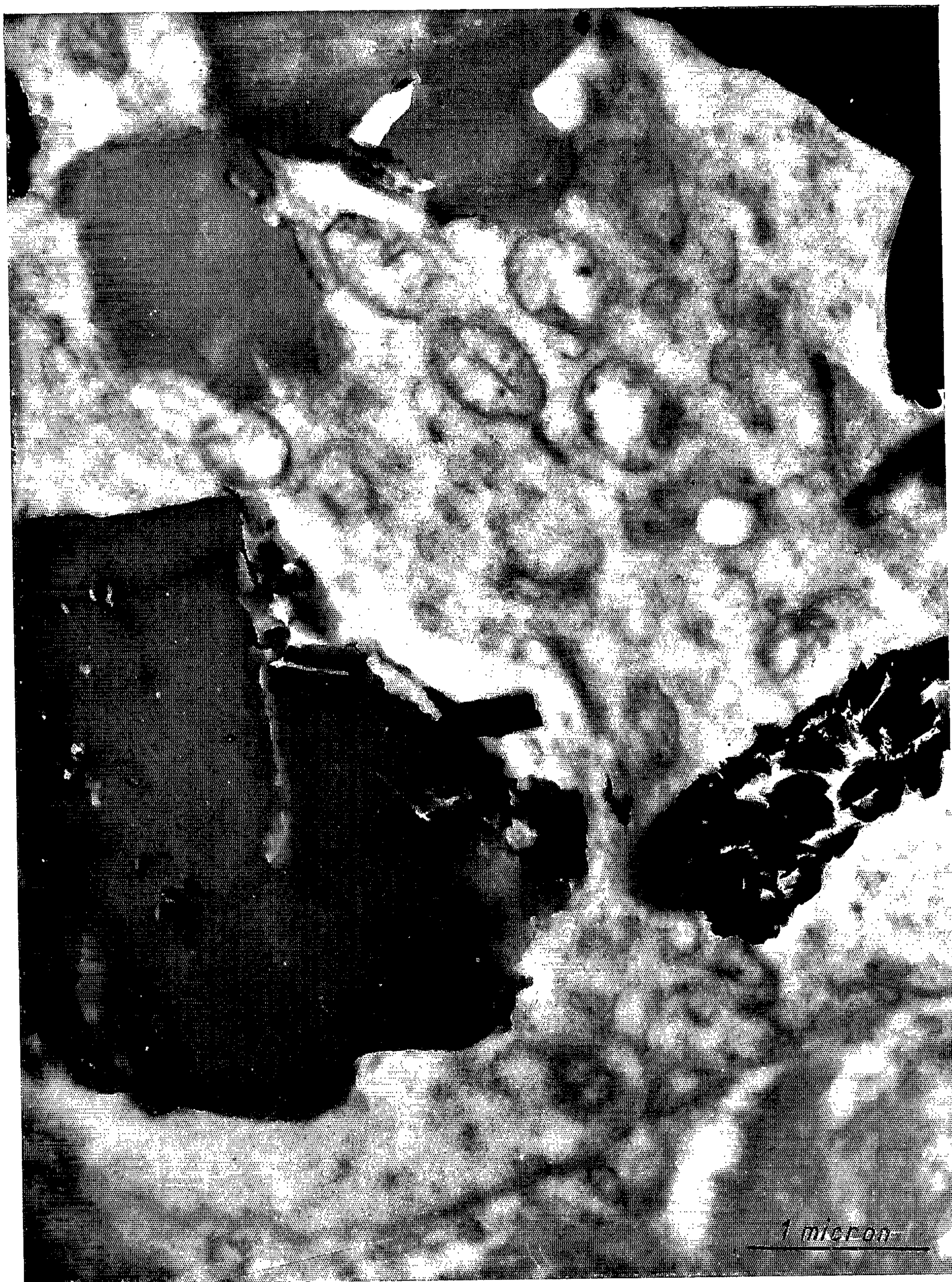


Fig. 2. — Détail de particules minérales phagocytées; *à gauche*, particules de charbon; *à droite*, particules minérales.

les concerne : aucune n'est inférieure à 2 000 Å, à la différence des particules de quartz qui peuvent atteindre 200 à 300 Å (poussières ultrafines); certaines dépassent 5 μ, sortant ainsi des limites couramment admises pour les dimensions des poussières aptes à pénétrer jusqu'aux alvéoles (au-dessous de 3 μ). Leurs formes sont en général, soit assez régulières et massives, soit très découpées avec des fentes et des incisures.

Les particules de charbon apparaissent parfois gris sombre ou noires, avec un aspect vibré dû au sectionnement. D'après les études du charbon par coupes ultraminces précédemment citées, il doit s'agir alors de particules de fusain. Les particules denses, mais non vibrées, parce que moins dures, sont probablement du vitrain. Celles moins denses, enfin, très homogènes correspondent à des fragments de spores végétales. Certaines particules présentent dans leur substance des points circulaires extrêmement denses de 0,03 à 0,08 μ qui pourraient être des particules minérales.

B. D'autres *particules minérales*, voisines de celles de houille, ont un aspect différent. Elles sont très denses aux électrons et apparaissent extrêmement noires. Elles sont plus petites, allant de moins de 0,1 à 3 μ au maximum. Leurs formes sont beaucoup plus irrégulières que celles de houille. Les aspects en fuseau, bâtonnets et aiguilles dominent. Elles sont plus ou moins enchevêtrées en paquets, de 5 à 10 éléments le plus souvent. Certaines particules sont planes, avec des bords plus ou moins effilochés. Elles donnent l'impression d'être faites de lames superposées, sectionnées par le travers ou tangentiellement. La nature minéralogique de ces particules est encore imprécisée. Morphologiquement, elles ressemblent à celles de mica, de montmorillonite et d'autres minéraux houillers.

2. Granulations protéiques complexes. — Avoisinant les particules minérales décrites ci-dessus, se trouvent des granulations protéiques, de tailles, d'aspects et de constitutions complexes. Jusqu'à présent, on peut en distinguer approximativement deux catégories.

A. Certains *corpuscules* de forme ronde ou ovalaire ont des limites assez bien marquées, mais sans membranes nettes ou seulement des ébauches très vagues de celles-ci. Ils ont de 0,3 à 2 μ. Ils sont constitués d'une matrice fondamentale plus dense que le cytoplasma ambiant. Cette matrice protéique renferme le plus souvent des granulations très denses de 100 à 200 Å, du type de la ferritine et d'abondance variable suivant les corpuscules. Certains de ceux-ci contiennent des inclusions minérales, souvent en forme de spicules ou de bâtonnets très noirs de 0,1 à 0,5 μ de longueur, et de petites particules sphéroïdes très denses ayant de 0,02 à 0,1 μ et dont la nature échappe encore.

Ces corpuscules se trouvent habituellement dans les cellules alvéolaires libres (macrophage) du poumon. Ils semblent devoir être assimilés aux cytosomes.

B. Plus rares sont des corpuscules sans inclusions minérales, fort denses, sphériques habituellement et présentant deux types de constituants. L'un est ordonné en lamelles concentriques, distantes de 80 à 100 Å, l'autre est granulaire, très dense, sans ferritine. La nature et l'origine de ces corpuscules ne peuvent encore être précisées.

Certaines cellules (histiocytes), dans l'intérieur des septa alvéolaires, renferment des particules minérales phagocytées, mais pas de corpuscules.

3. Réactions de la cellule et de ses constituants. — Deux points sont à considérer :

A. D'abord l'effet local des particules minérales sur le cytoplasma, c'est-à-dire les réactions inframicroscopiques de ce cytoplasma au voisinage immédiat des particules.

Autour des particules de houille, aucune modification n'est visible. Elles sont inertes vis-à-vis du cytoplasma. On n'observe jamais de ces nuages homogènes denses et diffus signalés autour des particules de silice et attribuables à une dénaturation du protoplasma. Ce fait confirme dans l'ordre humain l'innocuité des particules de houille pour le cytoplasma à son contact, déjà démontrée expérimentalement ([5]).

Autour des particules minérales autres que celles de houille, on note souvent, mais non constamment, un éclaircissement de certains points du cytoplasma qui est peut-être lié à la technique ([6]).

B. On doit aussi considérer l'effet général des particules minérales sur la cellule, considérée dans son ensemble. Trois cas peuvent être distingués :

Malgré la présence de particules minérales, certaines cellules offrent une structure inframicroscopique de type normal. Ses organes, noyau, mitochondries, reticulum endoplasmique, etc., ne semblent pas modifiés. Ces cellules ont les caractères des histiocytes. Elles renferment souvent de la ferritine.

D'autres cellules ne présentent plus leur infrastructure habituelle. Elles sont remplies de beaucoup de petites vacuoles à contenu clair. Toutefois, elles ne montrent pas de dégénérescence proprement dite. Elles sont modifiées, non dégénérées. Elles renferment généralement des corpuscules (cytosomes) en plus de nombreuses particules. Ce sont des macrophages alvéolaires.

Au contraire, d'autres cellules, tout en donnant l'impression d'être encore vivantes, montrent des signes de nécrobiose. Les caractères de celle-ci sont difficiles à préciser, mais sa réalité paraît nette. La cellule peut exceptionnellement apparaître comme disloquée et des particules minérales s'observer libres dans le milieu intercellulaire.

Ces constatations au microscope électronique se superposent à celles montrées expérimentalement par la microcinématographie en contraste de phase, de cellules vivantes ayant phagocyté des particules de charbon. Si les particules de houille ne semblent pas avoir une action nocive directe sur le protoplasma à leur contact, elles peuvent agir, par encombrement,

sur le métabolisme normal de l'élément. Certains effets de cette action sont faciles à saisir sur les cellules vivantes. Par contre, leurs mécanismes demeurent encore indéterminés.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) Avec la collaboration de Christiane Reuet et Christiane Boulanger.

(2) H. W. SCHLIPKÖTER et A. COLLI, *Proceedings of the Stockholm Conference*, September 1956, p. 251-254, Almqvist et Wiksells, Uppsala, 1957.

(3) W. KIKUTH, *Die Staublungen Erkrankungen*, 3, 1958, p. 353-367.

(4) S. PRÉGERMAIN, IVe *Congrès international de Microscopie électronique*, Berlin, 10-17 septembre 1958, p. 385-387, vol. II, Springer, Berlin, 1960.

(5) A. POLICARD, A. COLLET et S. PRÉGERMAIN, *Presse Médicale*, 67, 1959, p. 2263-2265.

(6) Cette vacuolisation ne doit pas être confondue avec des vides ou lacunes, d'ordre technique et liés à des déplacements de particules pendant la microtomisation.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Institut Pasteur* et *hôpital Calmette de Lille.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur des questions de cohérence et d'indépendance relatives à la théorie des ensembles de Gödel. Description de la méthode.* Note (*) de M. **André Chauvin**, présentée par M. René Garnier.

On décrit la méthode des réduites booleiennes pour le calcul élémentaire avec égalité (K_0) ou sans égalité (k_0) [Church (1)] et on l'applique à l'étude de la cohérence de systèmes d'axiomes de la théorie des ensembles de Gödel et de l'indépendance relative de certains axiomes.

Les calculs élémentaires avec ou sans égalité, que nous désignerons respectivement par K_0 et k_0 [calcul fonctionnel du premier ordre avec ou sans égalité de Church (1)] peuvent être interprétés de la façon suivante : les variables (constantes) individuelles, ainsi que les variables propositionnelles, désignent les deux éléments V et F de l'algèbre de Boole, $=$ le $\equiv$ de cet algèbre, une variable (constante) fonctionnelle n-aire une fonction de Boole à n arguments; l'interprétation des quantificateurs est immédiate. Une telle interprétation d'une proposition de K_0 ou k_0 est sa « réduite booleienne »; la réduite booleienne d'une proposition sans variables libres a la valeur V (si celle-ci est vraie dans K_0 ou k_0) ou F (si celle-ci est fausse dans K_0 ou k_0). Si l'on ajoute des axiomes à K_0 ou k_0, la théorie obtenue est cohérente si tous ces axiomes (supposés sans variable libre) ont V pour réduite booleienne; sinon, en remplaçant ceux de ces axiomes qui ont F pour réduite booleienne par leur négation, on obtient encore une théorie cohérente. Nous avons déjà développé ces considérations (2), pour le calcul de Bochvar, fraction du calcul élémentaire qui ne contient, pour chaque n, qu'une constante fonctionnelle n-aire, désignée par $x_1\,(x_2, \ldots, x_n)$ au lieu de $A\,(x_1, \ldots, x_n)$.

On peut appliquer la méthode des réduites booleiennes au système Σ de Gödel (3) en le développant dans K_0 ou k_0. Nous remplacerons l'axiome A_3 de Σ par l'axiome

$$A_3^1 : \quad (X)(Y)((u)(u \in X \equiv u \in Y) \equiv (X = Y))$$

qui est déductible de Σ, puis nous adaptons le système considéré aux calculs K_0 et k_0 en n'utilisant plus qu'un seul type de lettres, les majuscules, pour représenter indifféremment toutes les classes (propres ou non); on considère une seule lettre fonctionnelle, la constante fonctionnelle binaire $\in$; au lieu de $\in(X, Y)$ on peut écrire, sous la forme habituelle, $Y \in X$; on supprime la notion « $\mathfrak{Cl}|_s$ » et la notion $\mathfrak{M}(U)$, comme notion primitive, en remplaçant celle-ci par sa définition

$$\mathfrak{M}(U) \underset{\text{Def}}{\equiv} (EW)(U \in W),$$

déductible de Σ; toute proposition de la forme $(u)\,P(u)$ est remplacée par $(U)(\mathfrak{M}(U) \rightarrow P(U))$ et toute proposition de la forme $(Eu)\,P(u)$ par $(EU)(\mathfrak{M}(U).P(U))$. L'axiome $A_1 : (x)\,\mathfrak{E}|_s(x)$ est donc supprimé. En tenant compte de ces remarques, on peut remplacer Σ par le système Σ_1 qui suit (on y a ajouté l'axiome de séparation de Zermelo C_4'' et l'axiome de choix E') :

Σ_1 :

$A'_2 : \quad \mathfrak{M}(U) \underset{\text{Def}}{\equiv} (EW)\,U \in W;$

$A'_3 : \quad (X)(Y)((U)(U \in X \equiv U \in Y) \equiv (X = Y));$

$A'_4 : \quad (X)(Y)(EZ)(U)(\mathfrak{M}(X)\,\mathfrak{M}(Y) \rightarrow \mathfrak{M}(Z)(U \in Z \equiv (U = X \cup U = Y)));$

$B'_1 : \quad (EA)(X)(Y)(\mathfrak{M}(Y) \rightarrow (\langle XY \rangle \in A \equiv X \in Y));$

$B'_2 : \quad (A)(B)(EC)(U)(U \in C \equiv U \in A.U \in B);$

$B'_3 : \quad (A)(EB)(U)(\mathfrak{M}(U) \rightarrow (U \in B \equiv \overline{U \in A}));$

$B'_4 : \quad (A)(EB)(X)(X \in B \equiv (EY)(\langle YX \rangle \in A));$

$B'_5 : \quad (A)(EB)(X)(Y)(\mathfrak{M}(Y) \rightarrow (\langle YX \rangle \in B \equiv X \in A));$

$B'_6 : \quad (A)(EB)(X)(Y)(\langle XY \rangle \in B \equiv \langle YX \rangle \in A);$

$B'_7 : \quad (A)(EB)(X)(Y)(Z)(\langle XYZ \rangle \in B \equiv \langle YZX \rangle \in A);$

$B'_8 : \quad (A)(EB)(X)(Y)(Z)(\langle XYZ \rangle \in B \equiv \langle XZY \rangle \in A);$

$C'_1 : \quad (EA)(\mathfrak{M}(A).\overline{\mathfrak{E}_m(A)}.(X)(X \in A \rightarrow (EY)(Y \in A.X \subset Y)));$

$C'_2 : \quad (X)(EY)(\mathfrak{M}(X) \rightarrow \mathfrak{M}(Y).(U)(W)(U \in W.W \in X \rightarrow U \in Y));$

$C'_3 : \quad (X)(EY)(\mathfrak{M}(X) \rightarrow \mathfrak{M}(Y).(U)(U \subseteq X.U \in Y));$

$C'_4 : \quad (X)(A)(\mathfrak{M}(X) \rightarrow (\mathfrak{U}_n(A) \rightarrow (EY)(\mathfrak{M}(Y).(U)(U \in Y \equiv (EW)(W \in X.\langle UW \rangle \in A)))));$

$D' : \quad (A)(\overline{\mathfrak{E}_m(A)} \rightarrow (EU)(U \in A.\mathfrak{E}_x(U, A)));$

$C''_4 : \quad (X)(A)(EY)(U)(\mathfrak{M}(X) \rightarrow (U \in Y \equiv U \in X.U \in A);$

$E' : \quad (EA)(\mathfrak{U}_n(A).(X)(\mathfrak{M}(X) \rightarrow (\overline{\mathfrak{E}_m(X)} \rightarrow (EY)(Y \in X.\langle YX \rangle \in A)))).$

Soit (Σ_1) la théorie obtenue en développant les conséquences des axiomes de Σ_1 dans le calcul K_0, k'_0 le calcul obtenu en ajoutant le signe $=$ aux signes de k_0 et en prenant A'_3 comme définition de ce signe, k''_0 la théorie obtenue en ajoutant à k'_0 l'axiome

$$(x)(y)((x = y) \rightarrow (U)(x \in U \equiv y \in U))$$

ou

$a'_3 : \qquad (X)(Y)(\mathfrak{M}(X)\,\mathfrak{M}(Y) \rightarrow ((X = Y) \rightarrow (U)(X \in U) \equiv Y \in U)))$

(σ_1) la théorie obtenue en ajoutant à k''_0 la définition et les axiomes A'_2, A'_4, ..., D' de Σ_1. (Σ_1) est la théorie des ensembles de Gödel; k''_0 est équivalente à la théorie $K_0 + A'_3$; *a fortiori* (σ_1) et (Σ_1) sont équivalentes. Nous appliquerons la méthode des réduites booleiennes dans une publication ultérieure qui constitue la deuxième partie de la présente Note.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) CHURCH, *Introduction to Math. Logic*, Princeton University Press, chap. III et IV.

(2) A. CHAUVIN, *Bull. Acad. roy. Belgique* (Sciences), séance du 5 mars 1960.

(3) GODEL, *Ann. Math. Studies*, 3, Princeton University Press, 1940.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques propriétés d'un opérateur linéaire continu dans un espace vectoriel topologique.* Note (*) de M. **Pierre Saphar**, présentée par M. Gaston Julia.

T étant une application d'un ensemble E dans lui-même, on introduit le plus grand sous-ensemble invariant par T. Ses propriétés sont précisées lorsque E est un espace vectoriel et T un opérateur linéaire. Dans le cas où E est un espace de Banach on introduit certains ouverts du spectre.

1. Soit T une application d'un ensemble E dans lui-même. Un sous-ensemble M est dit invariant par T si T (M) = M. Il existe un plus grand sous-ensemble invariant par T que nous noterons A_1.

Pour tout ordinal α, on définit par induction transfinie le sous-ensemble de E, T^α (E), tel que

$$T^{\alpha+1}(E) = T(T^\alpha(E)) \qquad \text{et} \qquad T^\alpha(E) = \bigcap_{\beta<\alpha} T^\beta(E), \qquad \text{si } \alpha \text{ est un ordinal limite.}$$

On montre qu'il existe un ordinal $\nu^\star$ (T), ou $\nu^\star$ lorsqu'il n'y a pas ambiguïté, tel que

$$T^{\alpha_1}(E) \neq T^{\alpha_2}(E) \quad \text{si } \alpha_1 \neq \alpha_2, \quad \alpha_1 < \nu^\star, \quad \alpha_2 < \nu^\star.$$
$$T^\alpha(E) = T^{\nu^\star}(E) \quad \text{pour tout } \alpha > \nu^\star.$$

T-*chaîne*. — Une T-chaîne $\mathcal{C}$ d'origine e_0 est une suite (e_i), finie ou non, d'éléments de E telle que :

1° $T(e_{i+1}) = e_i$, $i \geq 0$;

2° Aucune autre suite d'éléments de E vérifiant la condition 1° n'a plus d'éléments que $\mathcal{C}$.

L'ensemble des éléments des T-chaînes infinies sera noté A_2. Les ensembles A_1, A_2 et $T^{\nu^\star}$ (E) sont identiques.

2. Dans cette partie E est un espace vectoriel réel ou complexe. $T^{\nu^\star}$ (E) est alors un sous-espace vectoriel qui a certaines propriétés liées aux vecteurs propres de T :

— Tout vecteur propre correspondant à une valeur propre non nulle appartient à $T^{\nu^\star}$ (E).

— Si l'on considère les conditions :

(*a*) $T^{-1}(0) \subset T^{\nu^\star}(E)$;

(*b*) $T^{-1}(T^{\nu^\star}(E)) = T^{\nu^\star}(E)$;

(*c*) $\nu^\star$ est nul ou limite;

alors (*a*) et (*b*) sont équivalentes et entraînent (*c*).

— Si dim T^{-1} (o) est fini, $\nu^\star$ est inférieur ou égal au premier ordinal tranfini, ω.

3. E est maintenant un espace de Fréchet réel ou complexe, $\mathcal{L}$ (E) l'algèbre des opérateurs linéaires continus de E dans E, T un homomorphisme de E dans E.

Chacune des conditions suivantes est suffisante pour que $T^{\nu^*}(E)$ soit fermé :

— $T^{-1}(o)$ est contenu dans $T^{\nu^*}(E)$;

— dim $T^{-1}(o)$ est fini.

Nous dirons avec Atkinson [1] que T est relativement régulier s'il existe un X de $\mathcal{L}(E)$ tel que $TXT = T$ et $XTX = X$. X est un inverse relatif de T. Une condition nécessaire et suffisante pour que T soit relativement régulier est que T (E) et $T^{-1}(o)$ aient un supplémentaire topologique.

4. E est dans la suite un espace de Banach sur le corps complexe C, T un élément de $\mathcal{L}(E)$.

Si $T^{\nu^*}(E)$ est fermé il existe un voisinage V de o dans C tel que pour tout z de V — (o) on ait

$$(T-z)^{-1}(o) \subset T^{\nu^*}(E) \subset (T-z)^{\nu^*(T-z)}(E).$$

Notons R (T) le sous-ensemble des z de C tels que $T-z$ soit relativement régulier et $(T-z)^{-1}(o)$ contenu dans $(T-z)^{\nu^*(T-z)}(E)$.

THÉORÈME 1. — R (T) *est ouvert. Une condition nécessaire et suffisante pour que* z_0 *appartienne à* R (T) *est qu'il existe une fonction holomorphe* F (z) *définie dans un voisinage de* z_0 *à valeurs dans* $\mathcal{L}(E)$, *telle que*

$$(T-z)F(z)(T-z) = T-z.$$

Soit D une composante connexe de R (T) et z_0 un point de D.

On a alors les résultats suivants :

— L'application $z \to (T-z)^{\nu^*(T-z)}(E)$ est constante dans D.

— $(T-z)(E)$ [resp. $(T-z)^{-1}(o)$] est isomorphe, en tant qu'espace vectoriel topologique, à $(T-z_0)(E)$ [resp. $(T-z_0)^{-1}(o)$], pour tout z de D. Soit $\overline{N}$ l'ensemble N des entiers augmenté de $+\infty$. Pour tout n et p de $\overline{N}$, désignons par $S_1(n, p; T)$ le sous-ensemble des z de R (T) tels que dim $(T-z)^{-1}(o) = n$, codim $(T-z)(E) = p$. On déduit des résultats précédents que $S_1(n, p; T)$ est ouvert. Remarquons que $S_1(o, o; T)$ est le domaine résolvant de T; $\bigcup_{n\in\overline{N}} S_1(n, o; T)$ [resp. $\bigcup_{p\in\overline{N}} S_1(o, p; T)$], est l'ensemble des z de C tels que $T-z$ ait un inverse à droite, (resp. à gauche).

5. PROPRIÉTÉS DE $S_1(n, p; T)$ POUR n OU p FINI.

THÉORÈME 2. — *Soit* $n \in N$. *Il existe une famille de fonctions holomorphes* $(f_i)_{1\leq i\leq n}$ *définies dans* $\bigcup_{p\in\overline{N}} S_1(n, p; T)$, *telle que, pour tout* z *de* $\bigcup_{p\in\overline{N}} S_1(n, p; T)$, $(f_i(z))_{1\leq i\leq n}$ *soit une base de* $(T-z)^{-1}(o)$.

Par ailleurs, sur chaque composante de $S_1(n, p; T)$, pour n ou p fini, $\nu^*(T-z)$ vaut o ou ω.

Si p est fini, la valeur constante de $(T-z)^{\nu^*(T-z)}(E)$ dans toute composante connexe D de $\bigcup_{n\in\overline{N}} S_1(n, p; T)$ est $\bigcap_{\lambda\in D}(T-\lambda)(E)$.

6. Applications a l'ensemble de Nœther. — Rappelons les définitions suivantes :

Si dim T^{-1} (o) et codim T (E) ne sont pas tous les deux infinis on appelle indice de T, χ (T), la quantité

$$\chi(T) = \dim T^{-1}(o) - \operatorname{codim} T(E).$$

L'ensemble de Nœther $\mathcal{N}$ de T est l'ensemble des z de C tels que $(T - z)$ (E) soit fermé et $\chi(T - z)$ fini. On sait [2] que $\mathcal{N}$ est ouvert et qu'il existe un ouvert $\mathcal{O}$ de $\mathcal{N}$, tel que :

— le complémentaire de $\mathcal{O}$ dans $\mathcal{N}$ soit discret;

— dim $(T - z)^{-1}$ (o) et codim $(T - z)$ (E) restent constants sur chaque composante connexe de $\mathcal{O}$;

— $\mathcal{O}$ soit le plus grand ouvert de $\mathcal{N}$ ayant les deux propriétés précédentes.

Nous avons pu montrer que $\mathcal{O}$ est identique à $\bigcup_{n \in N, p \in N} S_1(n, p; T)$. Donc on peut lui appliquer toutes les propriétés énoncées dans les parties 4 et 5.

Soit T′ le transposé de T dans le dual fort E′ de E, D_1 une composante connexe de $\mathcal{N}$ et $D = D_1 \cap \mathcal{O}$. Il existe n et p de N tels que D soit une composante connexe de $S_1(n, p; T)$. Alors en tout point z de D le nombre maximal de $T - z$ chaînes infinies linéairement indépendantes [3] issues de $(T - z)^{-1}$ (o) est constant et égal à n. Le nombre maximal de $(T' - z)$ chaînes infinies linéairement indépendantes issues de $(T' - z)^{-1}$ (o) est constant et égal à p. Les seuls points de D_1 où l'on ait des $(T - z)$ chaînes finies issues de $(T - z)^{-1}$ (o) sont les points de $D_1 - D$. Ces points sont aussi les seuls où l'on ait des $(T' - z)$ chaînes finies issues de $(T' - z)^{-1}$ (o).

M. Audin [4] avait essayé de démontrer des résultats analogues dans des conditions plus générales.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) Atkinson, *Act. Scient. Math.*, 15, n° 1, 1953, p. 38-56.

(2) Gohberg, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1951, p. 629-632.

(3) On dit que les T-chaînes d'une famille sont linéairement indépendantes si les éléments de ces T-chaînes sont linéairement indépendants.

(4) Audin, *Thèse*, Paris, 1957, prop. 4.9, p. 49 et erratum de M. L. Schwartz.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégration d'une équation intégro-différentielle non linéaire.* Note (*) de M. **Pascal Maroni**, présentée par M. Jean Leray.

Suite d'une Note précédente ([1]). On intègre une équation intégrodifférentielle vectorielle à l'aide de la méthode utilisée dans le cas de l'équation scalaire. On indique un système d'hypothèses suffisantes pour l'existence et l'unicité de la solution. Deux cas particuliers intéressants pour les applications sont mis en évidence.

1. Dans la résolution du problème II ([1]), on aboutit également à une équation du type (13). On part de (10) qu'on suppose vérifiée par une solution h de (3′) et (4′). Appliquant successivement aux deux membres de (10) les formes linéaires représentées par $S(u, t)$ et $Y_i(u, t)$ $(i = 1, 2, \ldots)$ et après des intégrations analogues à celles effectuées dans le cas scalaire, on obtient les fonctions α_i et β_{ij} qui sont de la forme, par exemple pour β_{ij} $1 \leqq i, j < \infty$,

$$\beta_{ij}(t, \theta) = \int \langle Y_i(u, t), A(u, t, \theta) X_j(u, \theta) \rangle \, d_u\Omega.$$

Cela implique qu'on a su donner un sens à l'opérateur (9). Dans le cas scalaire, la fonction A vérifie l'équation de Volterra :

$$A(u, t, \theta) = 1 + \int_0^t A(u, t, \theta') \, a(u, \theta') \, d\theta'. \tag{14}$$

Dans le cas vectoriel, l'opérateur $A(u, t, \theta)$ n'est plus défini par (9), mais sera, par définition, la solution de (14) lorsqu'elle existe. Soit $R(u, t, \theta)$ le résolvant de $a(u, \theta)$. On aura

$$A(u, t, \theta) = I + \int_0^t R(u, t, \theta') \, d\theta',$$

où I est la matrice identité de $\mathcal{M}_\omega$.

2. *Existence et unicité de la solution.* — Soit E un espace vectoriel normé sur R. Désignant par $\mathcal{F}(I, E)$ l'espace vectoriel sur R des applications continues de I dans E, muni de la norme de la convergence uniforme, on note $L^r\{\mathcal{U}, \mathcal{F}(I, E)\}$ ou L^r_E $(r \geqq 1)$, l'espace vectoriel sur R des applications $u \to h(u)$ Ω-mesurables de $\mathcal{U}$ dans $\mathcal{F}(I, E)$ vérifiant les conditions :

1° $\int \| h(u) \|^r_{\mathcal{F}(I,E)} \, | d_u \Omega | < +\infty$.

2° L'application $t \to h(u)(t) = \tilde{h}(u, t)$ est mesurable sur $\mathcal{U} \times I$ par rapport à la mesure produit $\Omega \times \mu_1$ où μ_1 est la mesure de Lebesgue sur R.

L'application $h \to \tilde{h}$ est isométrique de L^r_E sur l'espace vectoriel des

applications de $\mathcal{U} \times I$ dans E, continues de I dans E pour presque tout $u \in \mathcal{U}$, mesurables par rapport à $\Omega \times \mu_1$ et vérifiant

$$\int \left\{ \sup_{t \in I} \| \tilde{h}(u, t) \|_E \right\}^r | d_u \Omega | < +\infty .$$

Dans la suite, on identifie ces deux espaces. De plus, on note $(l_\infty)_1^{(\omega)}$ [resp. $(l_1)_\infty^{(\omega)}$] l'espace vectoriel des suites $X = \{ X_i \}_{1 \leq i < \infty}$, $X_i \in l_\infty$ (resp. $X_i \in l_1$) telles que $\sum_{i=1}^{\infty} \| X_i \|_{l_\infty} < +\infty$ $\left(\text{resp. } \sup_{1 \leq i < \infty} \| X_i \|_{l_1} < +\infty \right)$.

Soit le système (H) de conditions : $a \in L^\infty_{\mathcal{M}_\omega}$; $c \in L^r_{l_\infty}$; $S \in L^s_{l_1}$; $X \in L^r_{(l_\infty)_1^{(\omega)}}$; $Y \in L^s_{(l_1)_\infty^{(\omega)}}$; $g \in L^r(\mathcal{U}, l_\infty)$; avec $1/r + 1/s = 1$ $(r, s \geq 1)$.

On peut démontrer les résultats suivants :

Lemme 1. — *Lorsque $a \in L^\infty_{\mathcal{M}_\omega}$, l'équation* (14) *possède une solution unique, continue de $\mathcal{G}$ dans $\mathcal{M}_\omega$ pour presque tout $u \in \mathcal{U}$ et bornée presque partout sur $\mathcal{U}$ pour tout $(t, \theta) \in \mathcal{G}$; de plus, pour tout $t \in I$, cette solution est $\Omega \times \mu_1$-mesurable sur $\mathcal{U} \times [0, t]$.*

Lemme 2. — *Le système* (H) *étant vérifié, l'équation* (13) *possède une solution unique dans $\Phi = \mathcal{F}(I, l_\infty)$* [2].

Soit T_1 s'il existe, le premier zéro de φ_0 à partir de l'origine. On note I^* l'intervalle $0 \leq t \leq T^*$ où $T^* < T_1$.

Théorème. — *Sous les hypothèses* (H), *le système* (3'), (4') *possède une solution unique h telle que h, $dh/dt \in L^r \{ \mathcal{U}, \mathcal{F}(I^*, l_\infty) \}$.*

Remarque. — Le problème peut être traité de la même manière lorsque le noyau K admet la représentation

(15) $$K(u, u' t) = M(u, t) \otimes N(u, u', t),$$

où

$$N(u, u', t) = \sum_{i=1}^{\infty} X_i(u, t) \, Y_i(u', t)$$

3. *Exemples. a.* L'équation suivante intervient effectivement dans les problèmes de diffusion :

$$\frac{\partial h(u, t)}{\partial t} + h(u, t) \int \{ S(u', t) - S(u, t) \} \, h(u', t) \, d_{u'} \Omega$$
$$= a(u, t) \, h(u, t) - \int \sum_{i=1}^{\infty} X_i(u, t) \, Y_i(u', t) \, h(u', t) \, d_{u'} \Omega + c(u, t),$$

où

$$a(u, t) = \sum_{i=1}^{\infty} x_i(t) \, Y_i(u, t); \qquad x_i(t) = \int X_i(u, t) \, d_{u} \Omega.$$

En posant $H(t) = \int h(u, t) \, d_u \Omega$, on voit tout de suite que

$$H'(t) = \int c(u, t) \, d_u \Omega,$$

ce qui permet de ramener l'équation au type étudié.

b. Lorsque $S = 0$ et dans le cas où le noyau K est de la forme (15), un cas particulier de (3′), (4′) est équivalent à :

$$\sum_{\nu=0}^{n} b_\nu(u, t)\frac{\partial^{n-\nu} h(u, t)}{\partial t^{n-\nu}} = \int \sum_{\nu=0}^{n-1} \mathrm{N}_\nu(u, u', t)\frac{\partial^{n-1-\nu} h(u', t)}{\partial t^{n-1-\nu}}\, d_{u'}\Omega + c(u, t),$$

avec

$$\frac{\partial^\nu h(u, 0)}{\partial t^\nu} = g_\nu(u) \qquad (\nu = 0, 1, \ldots, n-1).$$

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) P. Maroni, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3808.

(2) P. Maroni, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2129.

(*Laboratoire de Calcul numérique, Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la détermination des éléments de certaines classes quasi analytiques par une suite de valeurs de leurs dérivées successives, ou de leurs « restes successifs ».* Note (*) de M. MICHEL POMMIEZ, présentée par M. Paul Montel.

Les résultats donnés ici complètent ceux d'une précédente Note ([1]) dont nous reprenons les notations. Pour certaines classes quasi-analytiques, nous démontrons que chaque élément f est déterminé par la donnée de la suite $f^{(n)}(x_n)$, si les points x_n sont suffisamment groupés. Des propriétés analogues sont données pour les « restes successifs » $f_{(n)}$.

1. *Cas des dérivées successives.* — 1° Soit f une fonction indéfiniment dérivable sur l'intervalle $I =]-\alpha; +\alpha[$. Dans tout ce qui suit, la classe $C(M_n)$ est définie par

$$f \in C(M_n) \Leftrightarrow |f^{(n)}(x)| \leq M_n, \quad \forall n \geq 0 \quad \text{et} \quad \forall x \in I.$$

Soit $(x_n)_{n\in\mathbb{N}}$ une suite de points de I tels que $f^{(n)}(x_n) = 0$, $\forall n \geq 0$. On a l'égalité

$$(1) \qquad f(x) = \int_{x_0}^{x} ds_1 \int_{x_1}^{s_1} ds_2 \ldots \int_{x_{n-1}}^{s_{n-1}} f^{(n)}(s_n)\, ds_n, \qquad \forall n \geq 1 \quad \text{et} \quad \forall x \in I,$$

qu'on peut mettre sous la forme

$$(2) \quad f(x) = \int_{0}^{x} ds_1 \int_{0}^{s_1} ds_2 \ldots \int_{0}^{s_{n-1}} f^{(n)}(s_n)\, ds_n - \sum_{k=0}^{n-1} \left[\int_{0}^{x_k} ds_{k+1} \int_{0}^{s_{k+1}} ds_{k+2} \ldots \int_{0}^{s_{n-1}} f^{(n)}(s_n)\, ds_n \right] G_k(x, x_0, \ldots, x_{k-1}),$$

où les G_k désignent les polynômes de Gontcharoff associés à la suite (x_n) ([2]). On en déduit l'inégalité

$$(3) \qquad |f(x)| \leq M_n \left[\frac{|x|^n}{n!} + \sum_{k=0}^{n-1} \frac{|x_k|^{n-k}}{(n-k)!} |G_k(x, x_0, \ldots, x_{k-1})| \right].$$

Il en résulte que si une infinité de M_n sont « assez petits », on a $f(x) \equiv 0$.

2. *Applications.* — *Nous allons établir que tout élément f de $C(M_n)$ est déterminé par la donnée de la suite $f^{(n)}(x_n)$ dans les cas suivants :*

a. Si $\liminf_{n\to+\infty} \sqrt[n]{M_n/n!} < +\infty$, *avec* $\sum_{n=0}^{\infty} |x_n - x_{n+1}|$ *convergente.*

On déduit cette propriété de (1) en utilisant une inégalité due à Gontcharoff ([3]).

b. Si $\liminf_{n\to+\infty} (4/\pi)^n M_n = 0$, *avec* $|x_n| \leq 1 < \alpha$, $\forall n \geq 0$.

Ce résultat se déduit de (3) à l'aide d'une majoration connue des polynômes G_k ([2]).

Cette propriété généralise un théorème de Schœnberg [3] sur les zéros des dérivées successives des fonctions entières de type exponentiel inférieur à $\pi/4$. L'exemple $f(x) = \sin(x+1)\pi/4$ prouve que dans l'énoncé précédent, $4/\pi$ ne peut être remplacé par un nombre plus petit.

c. Si $\liminf_{n\to+\infty} \sqrt[n]{M_n/n\,!} < 1$, *avec* $n\,|x_n| \leqq r < \log 2$ (*et* $|x_0| \leqq r$).

En exprimant $n\,!\,G_n(x, x_0, \ldots, x_{n-1})$ sous forme de déterminant, on montre qu'il existe un entier p positif, ne dépendant que de r, tel que

$$n\,!\,|G_n(x, x_p, \ldots, x_{p+n-1})| \leqq \frac{1}{1-|x|} \qquad \text{pour } |x|<1 \quad \text{et} \quad \forall n \geqq 0.$$

Il suffit alors d'appliquer l'inégalité (3) à $f^{(p)}$ pour obtenir le théorème 2° (*c*).

2. *Cas des fonctions* $f_{(n)}$. — La fonction f étant supposée indéfiniment dérivable sur $I =]-\alpha; +\alpha[$, les « restes successifs » $f_{(n)}$ sont définis par les relations

$$f(x) = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{x^k}{k!} f^{(k)}(0) + x^n f_{(n)}(x) \qquad \text{pour } x \neq 0 \quad \text{et} \quad n \geqq 1,$$

$$f_{(n)}(0) = f'_{(n-1)}(0) \qquad \text{et} \qquad f_{(0} = f.$$

1° On établit aisément l'inégalité suivante, qui joue un rôle analogue à celui de d° (3) :

$$(4) \quad |f(x)| \leqq \frac{M_n}{n!}\left[|x|^n + \sum_{k=0}^{n-1} |x_k|^{n-k}\,|P_k(x, x_0, \ldots, x_{k-1})|\right], \qquad \forall x \in I \quad \text{et} \quad \forall n \geqq 1,$$

où les polynomes P_k ont été définis dans [1].

2° *Applications.* — *Tout élément* $f \in C(M_n)$ *est déterminé par la donnée de la suite* $f_{(n)}(x_n)$ *dans les cas suivants :*

a. Si $\liminf_{n\to+\infty} (r/a)^n (M_n/n\,!) = 0$ (*où* $0{,}536 < a < 0{,}537$), *avec*

$$|x_n| \leqq r, \qquad \forall n \geqq 0.$$

Ce résultat se déduit de (4) et d'une majoration connue des polynômes P_k [1].

b. Si $\liminf_{n\to+\infty} \sqrt[n]{M_n/n\,!} < +\infty$, *avec* $n\,|x_n| \leqq r < 1/2$ (*et* $|x_0| \leqq r$).

Soit p un entier positif arbitrairement grand ; en exprimant $p^n P_n(x, x_p, \ldots, x_{p+n-1})$ sous forme de déterminant on établit l'inégalité suivante :

$$|P_n(x, x_p, \ldots, x_{p+n-1})| \leqq \frac{|x|^n}{1-\dfrac{1}{p\,|x|}}, \qquad \forall n \geqq 0, \qquad \text{si } p\,|x| > 1.$$

Il suffit maintenant d'appliquer l'inégalité d° (4) à $f_{(p)}$ pour obtenir le théorème précédent.

Les détails des démonstrations ci-dessus, ainsi que des résultats plus précis seront donnés dans une prochaine publication.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) M. Pommiez, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1707.

(2) S. S. Macintyre, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 67, 1949, p. 241-251.

(3) Gontcharoff, *Détermination des fonctions entières par interpolation*, Hermann, Paris, 1937, p. 34.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les opérateurs linéaires appliquant l'un sur l'autre deux espaces d'opérateurs linéaires.* Note (*) de M. **Henri Mascart**, présentée par M. Paul Montel.

La définition qui est donnée ici de ces opérateurs conduit en particulier à une propriété relative à la continuité; de nombreux cas remarquables sont ensuite étudiés.

Soient E, E', F, F', les espaces vectoriels sur le corps des complexes des fonctions holomorphes respectivement dans $|z| \leq r$, $|z| < r'$, $|z| \leq \rho$, $|z| < \rho'$ (r et ρ finis); $\mathcal{L}$(E, E'), $\mathcal{L}$(F, F') les espaces des opérateurs soumis respectivement aux conditions $\mathcal{C}(r, r')$ et $\mathcal{C}(\rho, \rho')$ (¹). On se propose d'étudier une application linéaire Φ de $\mathcal{L}$(E, E') dans $\mathcal{L}$(F, F').

1. *Étude générale de* Φ. — Un élément L de $\mathcal{L}$(E, E') est défini par une matrice infinie (l_p^q). Appelons $l(v, z)$ la somme de la série double de terme général $l_p^q(p!/q!)v^p z^q$; elle appartient à l'espace $\lambda(r, r')$ des fonctions holomorphes dans $|v| < 1/r$ et $|z| < r'$. De même à M $= \Phi$ (L) on associe une fonction $m(v, z)$ appartenant à l'espace $\lambda(\rho, \rho')$.

A l'application linéaire Φ de $\mathcal{L}$(E, E') dans $\mathcal{L}$(F, F') correspond l'application linéaire transmuée Ψ de $\lambda(r, r')$ dans $\lambda(\rho, \rho')$ définie par $m = \Psi(l)$, et réciproquement. Ψ est un opérateur qui applique l'un dans l'autre deux espaces de fonctions analytiques de deux variables; une étude précédente (²) conduit à faire les hypothèses suivantes :

a. On impose à Ψ la condition de continuité ordinaire. L'image de L par Φ est définie comme limite des images des opérateurs dont les matrices infinies se déduisent de celle définissant L en annulant tous les éléments au-dessous d'une perpendiculaire à la diagonale principale.

b. Ψ doit appliquer dans $\lambda(\rho, \rho')$ non pas l'espace des fonctions holomorphes dans $|v| \leq 1/r$ et $|z| \leq r'$, mais $\lambda(r, r')$. Ψ sera donc soumis à une condition légèrement différente de $\mathcal{C}(1/r, 1/\rho; r', \rho')$.

Moyennant ces deux hypothèses, Ψ jouit des propriétés habituelles.

2. *Continuité de* Φ. — Rappelons qu'on a $L[1/(u-z)] = (1/u)\, l(1/u, z)$ dans $|u| > r$ et $|z| < r'$. L'étude de Ψ conduit au résultat suivant :

Soit $g \in$ F; si le domaine d contient l'origine, si sa frontière C est une courbe simple, fermée, située dans $|z| > \rho$ et décrite dans le sens direct, et si g est holomorphe dans d et continue dans $d +$ C, on a

$$M(g) = \frac{1}{2i\pi}\int_C [\Phi(L)]\left(\frac{1}{u-z}\right) g(u)\, du = \frac{1}{2i\pi}\int_C \frac{1}{u}[\Psi(l)]\left(\frac{1}{u}, z\right) g(u)\, du$$

dans $|z| < \rho'$. $[\Psi(l)]\,(1/u, z)$, signifie que l'image de l par Ψ porte sur les variables $1/u$ et z.

De cette formule on déduit le

THÉORÈME. — *Soit* $\{L_n\}$ *une suite d'éléments de* $\mathcal{L}(E, E')$. *Si la suite* $\{L_n[1/(u-z)]\}$ *converge uniformément dans* $|u| \geqq R$ et $|z| \leqq R'$ *pour un couple* (R, R') *tel que* $R < r$ *et* $R' > r'$, *la suite* $\{[\Phi(L_n)](g)\}$ *converge uniformément dans tout disque* $|z| \leqq \rho'_1 < \rho'$ *pour une fonction donnée* $g \in F$.

On sait que dans les mêmes conditions la suite $\{L_n(f)\}$ converge uniformément dans tout disque $|z| \leqq r'_1 < r'$ pour une fonction donnée $f \in E$.

3. *Opérateurs* Φ *particuliers.* — Ils correspondent à des opérateurs Ψ possédant des propriétés remarquables.

a. Si l'opérateur Ψ ne porte que sur z, l'opérateur Φ est la multiplication à gauche par Ψ, c'est-à-dire par un opérateur donné, soumis à une condition voisine de $\mathcal{C}(r', \rho')$ (au sens rappelé ci-dessus).

b. Si l'opérateur Ψ ne porte que sur u, l'opérateur Φ est la multiplication à droite par un opérateur donné, soumis à une condition voisine de $\mathcal{C}(\rho, r)$. La matrice infinie de cet opérateur se déduit de la transposée de la matrice infinie définissant Ψ en multipliant par $(p!)^2$ les éléments de la ligne d'indice p et en divisant par $(q!)^2$ les éléments de la colonne d'indice q.

c. Si l'opérateur Ψ est le produit de deux opérateurs portant uniquement l'un sur z, l'autre sur u, l'opérateur Φ est la multiplication à gauche et à droite par deux opérateurs donnés.

Une autre combinaison des cas *a* et *b* conduit à la dérivation étudiée dans une Note précédente ([3]).

d. Si l'opérateur Ψ « échange » les variables, c'est-à-dire si $\Psi(l) = l(z, v)$, la matrice infinie de $\Phi(L)$ se déduit de la transposée de la matrice infinie définissant L par la méthode décrite en *b*.

e. Indiquons enfin le cas où $\Phi(L)$ est le produit de convolution de L et d'un opérateur donné A. On suppose pour cela $\rho > r$, $\rho' > r'$ et A soumis à la condition $\mathcal{C}(\rho - r, \rho' - r')$. Désignons par B l'opérateur qui à une série entière en v fait correspondre la série entière en v obtenue en divisant par $n!$ le terme en v^n. Des égalités $(L \star A)(e^{vz}) = L(e^{vz})\, A(e^{vz})$ et $L(e^{vz}) = B[l(v, z)]$ on déduit $\Psi = B^{-1}PB$, où P est la multiplication par l'image par B de la fonction $a(v, z)$ associée à l'opérateur A.

Le théorème général sur la continuité donne ici une propriété de continuité séparée du produit de convolution. Mais on montre aisément que les mêmes hypothèses entraînent la continuité de ce produit.

(*) Séance du 28 mai 1962.

([1]) H. MASCART, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 501.

([2]) H. MASCART, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1911.

([3]) H. MASCART, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2126.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Limitation des caractères d'un système extérieur.* Note (*) de M. **Maurice Turpin**, présentée par M. Henri Villat.

Les notions de « caractères » et de « genre » d'un système extérieur ont été introduites par M. É. Cartan à propos des systèmes différentiels extérieurs [1].

Nous appellerons « degré » d'un système extérieur le degré maximal des formes composant les premiers membres du système. Pour un système de degré 2, M. Cartan a observé que les caractères s_i ne vont pas en croissant.

Dans un travail récent [2], j'ai démontré l'inégalité plus générale suivante, pour un système de degré h quelconque :

$$s_{k+1} \leqq (h-1)\, s_k,$$

sous la seule condition : $k \geqq h-1$.

De là on déduit facilement la limitation suivante, pour s_{k+m} :

$$s_{k+m} \leqq (h-1)^m\, s_k,$$

où m est un entier positif quelconque.

L'objet de cette Note est d'indiquer une amélioration de cette dernière inégalité. On a, en effet, pour un système de degré $h \geqq 2$:

$$s_{k+m} \leqq C^m_{h+m-2}\, s_k,$$

où C^m_{h+m-2} désigne le coefficient du binome, sous la condition $k \geqq h-1$, quel que soit l'entier positif m.

Rappelons que la définition de s_k fait intervenir un certain système de formes linéaires, S_k, sur un espace vectoriel K^n, d'élément général $\vec{x}$, dont les coefficients sont des formes multilinéaires de k paramètres vectoriels, appartenant aussi à K^n, $\vec{u}_1, \ldots, \vec{u}_k$; s_k est le rang de S_k, considéré comme un système de formes linéaires en $\vec{x}$, lorsque $\vec{x}$ d'une part, et $\vec{u}_1, \ldots, \vec{u}_k$, d'autre part, sont astreints à vérifier certaines relations linéaires.

Pour comparer s_{k+m} et s_k, on fractionne S_{k+m} en un certain nombre de systèmes linéaires, dont chacun ne renferme plus que k vecteurs paramètres, et est, par là-même, comparable à S_k. Plus exactement, S_{k+m} apparaît comme la réunion (ensembliste) de C^m_{h+m-2} systèmes linéaires à k vecteurs paramètres.

Ce fait se démontre en appliquant le lemme suivant :

Soit E un ensemble composé de $l+m$ éléments ($l > 0$, $m > 0$), F^j l'ensemble des combinaisons j à j des éléments de E ($1 \leqq j \leqq l$).

La notation e_i désignant un sous-ensemble de E à l éléments, et f_i^j l'ensemble des combinaisons j à j des éléments de e_i, on peut, à tout entier p donné ($1 \leq p \leq l$), faire correspondre $C_{p+m}^m = P$ sous-ensembles $e_1, \ldots, e_P$ tels que

$$\bigcup_{i=1}^{P} e_i = E, \qquad \bigcup_{i=1}^{P} f_i^j = F^j,$$

quel que soit j vérifiant $1 \leq j \leq p$.

On en déduit aisément l'inégalité à démontrer.

De là résulte une limitation inférieure du genre d'un système de degré h dont les $k+1$ premiers caractères sont connus ($k \geq h-1$). Nous poserons $d_j = n - (s_0 + \ldots + s_j)$ ($j \geq 0$).

Supposons $d_k > k$ (sinon le genre serait inférieur ou égal à k, donc connu). Le genre est au moins égal au plus grand entier γ rendant l'expression

$$\gamma + s_k C_{\gamma-k+h-1}^{h-1} - d_{k-1}$$

négative ou nulle.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) *Les systèmes différentiels extérieurs et leurs applications géométriques*, Paris, 1945.

(2) *Thèse*, Paris, juin 1961. Nous gardons ici les mêmes notations.

GÉOMÉTRIE. — *Une géométrie conforme quaternionienne.* Note (*) de M. **Roger Pernet**, présentée par M. René Garnier.

On généralise les propriétés des représentations d'une sphère de R^3 et du groupe conforme associé; on utilise des paramètres quaternioniens relatifs à des K-ensembles d'un espace affine à 12 dimensions ainsi que des transformations ponctuelles d'un sous-espace à 4 dimensions, induites par des couples de transformations de Study de la droite projective quaternionienne.

1. $\mathcal{A}$ est une algèbre cyclique de rang 4 sur son centre K, de caractéristique o et algébriquement fermé, E un espace affine sur K dont le point générique a pour coordonnées celles d'un triplet (A, B, C) d'éléments de $\mathcal{A}$, A, B, C étant quelconques; E' est le sous-espace affine tel que $B = C \in K$, $A + \overline{A} = 2$ ($\overline{A}$ est le conjugué de A).

2. Une sphère quaternionienne (ou q. s.) Σ est un K-ensemble de E défini par une relation du type

$$\Sigma = B_0(AA' + BC) + (AA' + BC)\,C_0 - 2B_0A - 2A'C_0 + A_0B + A_0C + B + C = 0$$

avec

$$NB_0C_0(A_0 + 1)(B_0 + C_0) \neq 0 \qquad (\text{N désigne la norme})$$

et en posant

$$A' = 2 - A.$$

Le point (A_0, B_0, C_0) est dit « centre » de Σ et l'on montre que la donnée de Σ le détermine d'une manière unique.

De même un plan quaternionien (ou q-plan) est défini par une relation du type

$$P = 2B_0A + 2A'_0C - A_0B - A_0C - B - C = 0.$$

L'ensemble des polynomes quaternioniens des types S et P forme un K-module.

3. Soit Σ et Σ^* deux q. s. distinctes; si $m \in K$, les q. s. d'équations $\Sigma + m\Sigma^* = 0$ forment un faisceau linéaire et ont en commun le K-ensemble dit « q-cercle » Γ commun à Σ et Σ^*.

Soit S le K-ensemble d'équation $A = BC$ admettant une représentation $A = \mu\overline{\lambda}$, $B = \mu$, $C = \overline{\lambda}$ où λ, μ sont les paramètres respectifs des points génériques de deux droites projectives quaternioniennes $\mathcal{L}$ et $\mathcal{M}$ (1). Sur S, soit S' (resp. S'') la partie de S telle que $\lambda \in K$ (resp. $\mu \in K$); S' (resp. S'') est donc définie par $\overline{B}A \in K$ (resp. $A\overline{C} \in K$).

On supposera désormais que le centre de Σ appartient à l'ouvert Ω de S défini par $N\lambda\mu(\overline{\lambda} + \mu)(\mu\overline{\lambda} + 1) \neq 0$ et que Σ^* est la q. s. de centre $\overline{A}_0^{-1}$, $\overline{B}_0^{-1}$, $\overline{C}_0^{-1}$ dans le même ouvert (condition α). Plus restrictivement (condition β) les centres seront supposés sur S' (ou S''). Ces deux centres seront les « foyers » de Γ. Les paramètres du centre de Σ^* sont $\lambda' = \overline{\mu}^{-1}$ et $\mu' = \overline{\lambda}^{-1}$.

4. La condition pour qu'une q. s. Σ contienne un point (A, B) de E' s'écrit

$$(1)\qquad M = 2\mu\bar{\lambda}B + \mu(A\bar{A} + B^2 - 2A) + (A\bar{A} + B^2 - 2\bar{A})\bar{\lambda} + 2B = 0.$$

Soit π l'application canonique de $\mathcal{L}$ sur $\mathcal{M}$; à π près, (1) est une anti-involution de $\mathcal{L}$ admettant un ensemble à trois dimensions de points doubles (ou 3-chaîne), nommé « q-inversion ». (1) est invariante dans la bijection σ :

$$\lambda \leftrightarrow \bar{\mu}^{-1}, \qquad \mu \leftrightarrow \bar{\lambda}^{-1},$$

donc le point (A, B) appartient aussi à Σ^*, i. e. à Γ.

Désignons par U_1, U_2, U_3, U_4 la base de $\mathcal{A}$ pour la représentation cyclique considérée telle que

$$U_1 = 1, \qquad U_2^2 = \alpha \in K, \qquad U_3^2 = \beta \in K, \qquad U_4 = U_2U_3 = -U_3U_2;$$

x, y, z, t étant les coordonnées du point générique de E', nommons « sphère » de E' une hyperquadrique d'idéal principal

$$P_0(x, y, z, t) \equiv x^2 - \alpha y^2 - \beta z^2 + \alpha\beta t^2 - 2x_0x + 2\alpha y_0 y + 2\beta z_0 z - 2\alpha\beta t_0 t + p,$$

le point x_0, y_0, z_0, t_0 est le « centre » de la sphère.

On définit la puissance du point (a, b, c, d) par rapport à cette sphère comme étant $P_0(a, b, c, d)$ et l'on dit que deux sphères sont orthogonales si la puissance du centre de l'une par rapport à l'autre est l'opposée de la puissance de ce point par rapport à la première.

Déterminons un point de E' par le triplet

$$A = U_1 + yU_2 + zU_3 + tU_4, \qquad B = C = xU_1;$$

une sphère quelconque de E' a un idéal principal sur K du type

$$U_iM + \bar{M}\bar{U}_i + m_i, \qquad m_i \in K \qquad (i = 1, 2, 3, 4).$$

Ainsi, tout point de $\Gamma \cap E'$ qui appartient à la q. s. $\Sigma(\lambda, \mu)$ est commun à quatre sphères telles que $m_i = 0$, i. e. orthogonales à la sphère d'idéal $A\bar{A} + B^2$.

Réciproquement, quand λ, μ varient sur $\mathcal{L}$ et $\mathcal{M}$ respectivement, toute relation telle que (1), dans le cas α (resp. β) détermine deux points communs à un ensemble de q. s. Σ centrées sur S (resp. S' ou S'') et les points sont conjugués par rapport à Q.

Les paires de transformations de Study de $\mathcal{L}$ et $\mathcal{M}$, $\lambda' = \mathcal{L}_1(\lambda)$, $\mu' = \mathcal{L}_2(\mu)$ qui, à π près, changent la relation (1) en une autre de même forme, quel que soit le point considéré de E', constituent un groupe « quaternionien conforme » (ou q-conforme); le groupe induit dans E' un groupe G de transformations ponctuelles qui lui est isomorphe.

Une opération de G conserve la sphère Q et transforme toute sphère orthogonale à Q en une sphère de même propriété : G est donc un sous-groupe du groupe conforme de E'.

On analyse maintenant, à π près, la structure d'une paire $(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2)$ du groupe q-conforme. Les transformations $\mathcal{L}$ considérées ultérieurement sont, *a priori*, permutables à σ.

5. LEMMES. — *La forme de la relation* (1) *est conservée.*

I. *Dans le cas* α :

1° *par* π;

2° *par un couple* $\lambda' = \mathcal{L}_1(\lambda)$, $\mu' = \mathcal{L}_1(\mu)$; en effet, une q-inversion est transmuée en une q-inversion par une transformation de Study.

II. *Dans le cas* β, pour $\lambda \in K$, par exemple :

1° *par une paire* $\lambda' = \mathcal{L}_1(\lambda)$, $\mu' = \mu$ *si et seulement si* $\mathcal{L}_1$ *est l'identité;*

2° *par une paire* $\lambda' = \lambda$, $\mu' = \omega\mu\overline{\omega}$, *où* $\omega\overline{\omega} = 1$ (de telles paires forment un groupe et μ' se déduit de μ par un produit de deux transformations de Study l'une définie par l'intermédiaire de points à droite et l'autre de points à gauche.

6. *Parataxie quaternionienne.* — Nommons « congruence q-paratactique » de première espèce un ensemble $\mathcal{E}$ de q-cercles Γ dont les foyers vérifient $\lambda = \overline{B}A = \text{Cte} \in K$. La transformation induite sur les q-cercles Γ, ou opération q-paratactique de première espèce, applique $\mathcal{E}$ dans lui-même et induit une transformation ponctuelle de E'.

On définit de même des congruences de deuxième espèce (généralisation des notions relatives à R^3) ([2]). Les homographies (ou anti) de Study formant un groupe et $\mathcal{L}_1$, $\mathcal{L}_2$ étant nécessairement de même nature, il existe $\mathcal{L}_3$, telle que $\mathcal{L}_1 \mathcal{L}_3 = \mathcal{L}_2$ (à π près).

On démontre que $\mathcal{L}_3$ est nécessairement du type II, 2°. D'où :

THÉORÈME. — *A* π *près, le groupe q-conforme est engendré par des paires telles que* $(\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_1)$, $(\mathcal{J}, \mathcal{L}_3)$ *ou* $(\mathcal{L}_3, \mathcal{J})$, $\mathcal{J}$ *désignant la transformation identique.*

(*) Séance du 28 mai 1962.

([1]) R. PERNET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3529.

([2]) *Une extension du groupe conforme.* (*Annales Université de Besançon, Thèse.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Le déterminisme de la fonction brownienne d'un point de l'espace de Hilbert.* Note (*) de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Paul Montel.

L'objet de cette Note est de montrer que, si la fonction brownienne X(A) est connue dans une sphère, si petite soit-elle, de l'espace de Hilbert Ω, elle est déterminée dans tout l'espace. On indiquera ensuite quelques énoncés relatifs au cas où la donnée de X(A) sur un ensemble $\mathcal{E}$ rend les valeurs de cette fonction sur un ensemble $\mathcal{F}$ indépendantes de ses valeurs sur un autre ensemble $\mathcal{F}'$ conjugué de $\mathcal{F}$.

1. On sait que la fonction brownienne X (A) (A étant un point de l'espace de Hilbert Ω), est définie, à une constante près, par la formule

$$X(B) - X(A) = \sqrt{r(A, B)}\,\xi(A, B), \tag{1}$$

où r (A, B) est la distance des points A et B, et où ξ est une variable laplacienne réduite.

Théorème 1. — *Si la fonction* X (A) *est connue dans une sphère de centre* P *et de rayon arbitrairement petit, elle est déterminée dans tout l'espace.*

Esquisse de la démonstration. — Soit B un point quelconque de Ω, Σ la sphère de diamètre PB; soient O son centre et R son rayon. Prenons OP comme axe des x_1, O étant l'origine et P le point $x_1 = R$. Désignons par M (θ) la moyenne de X (A) sur la sphère intersection de Σ et du plan $x_1 = R\cos\theta$. On démontre que cette moyenne, malgré le caractère discontinu de X (A), est presque sûrement bien-définie. La covariance de M (θ) — M (P) est alors

$$\Gamma(\theta, \theta') = R\left(\sin\frac{\theta}{2} + \sin\frac{\theta'}{2} - \sqrt{\frac{1-\cos\theta\cos\theta'}{2}}\right). \tag{2}$$

Cette fonction est analytique, sans autres points singuliers réels que ceux pour lesquels $\cos\theta = \cos\theta' = \pm 1$. Il résulte alors d'un théorème de M. Loève que M (θ) est presque sûrement analytique dans (o, π). Elle est alors bien déterminée si X (A) est connu dans une sphère de centre P et de rayon arbitrairement petit; M (θ) l'est en effet dans ce cas pour θ assez petit. Alors M (π) = X (B) l'est aussi. C. Q. F. D.

2. Donnons-nous, dans Ω, un ensemble non vide $\mathcal{E}$ quelconque, et considérons les probabilités conditionnelles relatives au cas où X (A) est connu dans $\mathcal{E}$. En un point quelconque B, cette probabilité conditionnelle s'exprime par la formule

$$X(B) = \mu(B\,|\,\mathcal{E}) + \sigma(B\,|\,\mathcal{E})\,\xi, \tag{3}$$

$\xi = \xi(B\,|\,\mathcal{E})$ désignant toujours une variable laplacienne réduite; l'écart type $\sigma(B\,|\,\mathcal{E})$ est un nombre certain; $\mu(B\,|\,\mathcal{E})$ est une moyenne pondérée des valeurs connues de X (A), presque sûrement bien définie (les données n'étant pas arbitraires, mais censées provenir d'une expérience réelle).

Le minimum de $\sigma = \sigma(B \mid \mathcal{E})$ pour tous les sous-ensembles $\mathcal{E}$ d'un ensemble $\mathcal{E}'$ est $\sigma' = \sigma(B \mid \mathcal{E}')$. Nous dirons que $\mathcal{E}$ est pour $\sigma(B)$ un *sous-ensemble minimisant* de $\mathcal{E}'$ si $\sigma = \sigma'$, et qu'une *suite de sous-ensembles* $\mathcal{E}_n$ de $\mathcal{E}'$ est *minimisante* si $\sigma(B \mid \mathcal{E})$ tend, pour n infini, vers σ'.

LEMME. — *Si ces conditions sont réalisées, on a*

$$\Pr\{\mu(B \mid \mathcal{E}) = \mu(B \mid \mathcal{E}')\} = 1, \tag{4}$$

$$E\{[\mu(B \mid \mathcal{E}_n) - \mu(B \mid \mathcal{E}')]^2\} \to 0 \qquad (n \to \infty). \tag{5}$$

3. Nous dirons que *deux points* A et B sont *conjugués par rapport à* $\mathcal{E}$ si la donnée des valeurs de la fonction X(.) sur ε rend X(A) et X(B) indépendants. Cette condition est réalisée, soit si $\sigma(A)\,\sigma(B) = 0$, soit si $\sigma(A)\,\sigma(B) \neq 0$ et que

$$E\{\xi(A)\,\xi(B)\} = 0. \tag{6}$$

Nous dirons que *deux ensembles* $\mathcal{F}$ et $\mathcal{F}'$ sont conjugués si n'importe quel point de $\mathcal{E}$ est conjugué de tous les points de $\mathcal{F}'$. Nous allons indiquer quelques exemples d'ensembles conjugués.

A cet effet, nous supposerons choisi dans Ω un système complet d'axes orthogonaux, et les diviserons en deux suites partielles $\{Ox_n\}$ et $\{Oy_n\}$, la première contenant une infinité d'axes, la seconde en contenant un nombre fini (≥ 1) ou infini. Nous désignerons par Ω_1 le plan des $x_1, \ldots, x_n, \ldots$, par Ω_2 le plan des $y_1, \ldots, y_n, \ldots$, par $S_1(a)$ (ou simplement S_1) la sphère de centre O et de rayon a située dans Ω_1, et par $M_1(a)$ la moyenne de X(A) dans $S_1(a)$. Nous définirons de même $S_2(a)$ et $M_2(a)$ dans Ω_2. Nous désignerons enfin par A_n le point $x_n = a$ de l'axe des x_n et par $\mathcal{E}_\omega$ l'ensemble des A_n.

THÉORÈME 2. — 1° *Le plan* Ω_1 *et la sphère* $S_2(a)$ *sont conjugués par rapport à* $\mathcal{E}_\omega$.

2° *Si* Ω_2 *a une infinité de dimensions, on a presque sûrement* $M_1(a) = M_2(a)$.

Esquisse de la démonstration. — Le 2° est un corollaire immédiat du lemme : $S_1(a)$ et $S_2(a)$ sont deux sous-ensembles minimisants pour $\sigma(O)$ de la sphère S de centre O et de rayon a située dans Ω. Donc, presque sûrement

$$M_1(a) = \mu(O \mid S_1) = \mu(O \mid S) = \mu(O \mid S_2) = M_2(a). \tag{7}$$

On le vérifie d'ailleurs aisément par le calcul de $E\{[M_1(a) - M_2(a)]^2\}$.

D'autre part, si $B \in S_2(a)$, un calcul facile donne

$$\sigma^2(B \mid \mathcal{E}_\omega) = \frac{a}{\sqrt{2}}, \tag{8}$$

et l'on démontre aisément que, pour aucun $\mathcal{E} \subset \Omega_1$, et en particulier pour Ω_1, on ne peut trouver de valeur plus petite pour σ^2. Le sous-ensemble $\mathcal{E}_\omega$ de Ω_1 est donc minimisant pour $\sigma^2(B)$. Le théorème 2 en résulte.

THÉORÈME 3. — $S_1(a)$ *et* Ω_2 *sont conjugués par rapport à* $\mathcal{E}_\omega$.

On peut le démontrer en vérifiant l'égalité de $\sigma\{B \mid S_1(a)\}$ et de $\sigma(B \mid \mathcal{E}_\omega)$ pour tous les $B \in \Omega_2$. Sans calcul, on peut observer que, si $B \in S_2(a)$, $S_1(a)$, qui contient $\mathcal{E}_\omega$, est un sous-ensemble de Ω_1 minimisant pour $\sigma(B)$, et le lemme 2 établit l'égalité indiquée. Or ces deux valeurs de μ sont des moyennes des valeurs de $X(A)$, les unes dans $\mathcal{E}_\omega$, les autres dans $S_1(a)$. Elles sont donc indépendantes de $r(O, B)$, et l'égalité en question subsiste pour tous les $B \in \Omega_2$.

Naturellement, si $r(O, B) \neq a$, on a

$$\sigma\{B \mid \mathcal{E}_\omega\} = \sigma\{B \mid S_1(a)\}\} > \sigma(B \mid \Omega_1). \tag{9}$$

Le théorème 1 ne subsiste pas si l'on remplace $S_2(a)$ par une sphère concentrique de rayon $b \neq a$.

4. Les résultats précédents subsistent (bien que les valeurs de σ ne soient pas les mêmes) dans la géométrie de Riemann, c'est-à-dire si l'on se place sur la surface d'une sphère $S \in \Omega$, et que $r(A, B)$ représente, non la longueur de la corde AB, mais la distance des deux points comptée sur la surface. Le théorème 1 apparaît dans ce cas comme un corollaire de la définition constructive de $X(A)$ dans ce cas, indiquée dans un travail antérieur [1].

(*) Séance du 28 mai 1962.

[1] P. LÉVY, *Rend. d. circ. mat. d. Palermo*, 2e série, 8, 1959, p. 1-14.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une théorie unifiée des problèmes stochastiques soulevés par l'encombrement d'un faisceau parfait de lignes téléphoniques.* Note (*) de M. **Félix Pollaczek**, présentée par M. Henri Villat.

On donne les équations intégrales fondamentales d'une théorie obtenue en attribuant au $n^{\text{ième}}$ appel, outre ses variables aléatoires (v. a.) usuelles, une nouvelle v. a. Θ_n, de fonction de répartition (f. r.) arbitrairement donnée $f_3(\theta)$ (la même pour tous les appels); par hypothèse, le $n^{\text{ième}}$ appel renoncera à son tour et sera ainsi « perdu », dès que son attente dépassera Θ_n.

Dans l'hypothèse où les appels lancés sur un faisceau parfait de $s \geqq 1$ lignes téléphoniques (système de s lignes également accessibles) sont traités dans leur ordre naturel, soient X_n ($\leqq X_{n+1} \leqq \ldots$) l'instant de production, T_n la durée de communication et Θ_n le « paramètre d'impatience » du $n^{\text{ième}}$ appel; nous posons $Y_n = X_{n+1} - X_n$ et supposons que toutes les v. a. T_i, Y_j, Θ_k, respectivement de f. r. $f_\nu(t)$ ($\nu = 1, 2, 3$), sont deux à deux indépendantes. En outre, nous posons $x^+ = \max(x, 0)$ et désignons par $s(x)$ la fonction de Heaviside. En dénotant par $X_n + t_{n\nu}$ ($\nu = 1, \ldots, s$) les s dernières fins d'appels d'indices $< n$ (numérotées dans un ordre quelconque), nous obtenons pour le délai d'attente potentiel (délai pour $\Theta_n = \infty$) du $n^{\text{ième}}$ appel $\tau'_n = \min^+_{\nu=1,\ldots,s} t_{n\nu}$ et pour son délai réel $\tau_n = \min(\tau'_n, \Theta_n)$, tandis que l'indicateur de l'événement *le $n^{\text{ième}}$ appel est acheminé* est égal à $s_n = s(\Theta_n - \tau'_n)$. En vertu de nos hypothèses, les s nombres $t_{n1}, \ldots, t_{ns}$, dont τ'_n, τ_n et s_n sont des fonctions *symétriques*, coïncident, à l'ordre près, avec les nombres

$$(1)\qquad \begin{cases} \min\limits_{\nu=1,\ldots,s} t_{n-1,\nu} + T_{n-1}\, s(\Theta_{n-1} - \tau'_{n-1}) - Y_{n-1}; \\ \min\limits_{\nu=1,\ldots,s}^{(\mu)} t_{n-1,\nu} - Y_{n-1} \quad (\mu = 2, \ldots, s). \end{cases}$$

En itérant, nous pouvons donc considérer τ'_n, τ_n, s_n comme des fonctions de T_0, Y_0, Θ_0, ..., T_{n-1}, Y_{n-1}, Θ_{n-1}; $t_{01}, \ldots, t_{0s}$, symétriques par rapport aux $t_{0\nu}$.

Les expressions (1) diffèrent des expressions analogues qui figurent dans M. ([1]), équ. (1.10), par la présence du facteur $s(\Theta_{n-1} - \tau'_{n-1})$. Cependant, les méthodes utilisées dans M. permettent de ramener aussi les problèmes de la théorie présente à la résolution d'un système de s équations intégrales linéaires. Au lieu des équations (1.44) de M. nous obtenons maintenant le système

$$(2)\qquad \begin{cases} [1 - z\varepsilon_2(-y)]V_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda; y) \\ \quad - \dfrac{z}{(2\pi i)^2}\displaystyle\int_{-i\infty}^{i\infty} (\varepsilon_1(\zeta) - 1)\frac{d\zeta}{\zeta}\int^{*} \varepsilon_3(\xi)\frac{d\xi}{\xi}(y - \sigma_\lambda - \zeta + \xi)^{-1} \\ \quad \times [(y - \sigma_\lambda)\,\varepsilon_2(-y - \xi)\, V_{\lambda+1}(\zeta, z_1, \ldots, z_\lambda; y + \xi) \\ \qquad - (\zeta - \xi)\,\varepsilon_2(-\sigma_\lambda - \zeta)\, V_{\lambda+1}(\zeta, z_1, \ldots, z_\lambda; \sigma_\lambda + \zeta)] = C_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda; y) \end{cases}$$
$$(\lambda = 0, \ldots, s - 1),$$

tandis que l'équation (1.44) de M. (définition de V_s) conserve la forme

$$(3)\qquad \sum_{\lambda=0}^{\infty}\ \sum_{1',\ldots,\lambda'=1}^{\infty} V_\lambda(z_{1'},\ \ldots,\ z_{\lambda'};\ y) = 0.$$

Ces équations ont été établies en supposant que $\int_0^{\infty} t\,df_1(t) < \infty$ et $f_3(+0) = 0$, et en considérant s (0), dans (1), comme une v. a. qui prend respectivement les valeurs 0 et 1 avec la probabilité 1/2. Dans (2), nous avons posé

$$\sigma_\lambda = \sum_{\nu=1}^{\lambda} z_\nu,\quad \int^{*} \cdots d\zeta = \lim_{N\to\infty} \int_{-iN+\delta}^{iN+\delta} \cdots d\zeta \quad (0 < \delta \leqq 1),\quad \varepsilon_\nu(z) = \int_{-0}^{\infty} e^{zt}\,df_\nu(t) \quad (\nu = 1, 2, 3)$$

et supposé $\varepsilon_3(z)$ holomorphe à l'origine (afin de simplifier l'écriture); les fonctions données $C_\lambda(z_1,\ \ldots,\ z_\lambda;\ y)$, symétriques en $z_1,\ \ldots,\ z_\lambda$, dépendent du problème particulier traité. Par exemple, on obtient pour la fonction génératrice (f. g.)

$$\Phi(q,\ z) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n\,\mathrm{E}\,e^{-q\tau_n} \qquad (|z| < 1,\ \mathrm{R}(q) > 0),$$

$\mathrm{E} = \mathrm{E}(\ldots \mid t_{0\nu})$ désignant l'espérance mathématique pour des valeurs données des $t_{0\nu}$,

$$(4)\qquad \Phi(q,\ z) = V_0(0) + \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{1}{(2\pi i)^\lambda} \int_{-i\infty+0}^{i\infty+0} \cdots$$
$$\times \int_{-i\infty+0}^{i\infty+0} \sum_{1',\ldots,\lambda'=1}^{\infty} \exp\left(\sum_{\nu=1}^{\lambda} z_\nu t_{0\nu'}\right) V_\lambda(z_1,\ \ldots,\ z_\lambda;\ \sigma_\lambda)\,\frac{dz_1}{z_1}\cdots\frac{dz_\lambda}{z_\lambda},$$

où les V_λ sont les solutions de (2), (3) pour $C_\lambda = \delta_{\lambda 0}\,q/(q + y)$ et $|z| \leqslant 1$, $\mathrm{R}(z_1) \geqq 0,\ \ldots,\ \mathrm{R}(z_\lambda) \geqq 0,\ \mathrm{R}(y) \geqq 0,\ \mathrm{R}(q) > 0$.

De $\Phi(q,\ z)$ on tire plusieurs autres f. g. au moyen des formules

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} &\sum_{n=0}^{\infty} z^n\,\mathrm{E}\,e^{-q\tau_n} = \frac{\varepsilon_3(-q)}{1 - z} + \frac{q}{2\pi i} \int_{-i\infty+0}^{i\infty+0} \Phi(\zeta,\ z)\,[\varepsilon_3(\zeta - q) - 1](\zeta - q)^{-1}\,\frac{d\zeta}{\zeta},\\ &\sum_{n=0}^{\infty} z^n\,\mathrm{E}\,\mathrm{s}_n = \frac{1}{2\pi i} \int^{*} \Phi(\zeta,\ z)\,\varepsilon_3(\zeta)\,\frac{d\zeta}{\zeta},\\ &\sum_{n=0}^{\infty} z^n\,\mathrm{E}\,(e^{-q\tau_n}\,\mathrm{s}_n) = \frac{1}{2\pi i} \int^{*} \Phi(q + \zeta,\ z)\,\varepsilon_3(\zeta)\,\frac{d\zeta}{\zeta}. \end{aligned}\right.$$

Dans le cas où $\Theta_n = c$, donc $\varepsilon_3(z) = e^{cz}$, et où $\varepsilon_1(z)$ et $\varepsilon_2(z)$ sont des fonctions rationnelles, la résolution des équations (2), (3) se ramène à celle d'un nombre fini d'équations algébriques. Notons que pour

$f_\nu(t) = 1 - e^{-c_\nu t}$ ($\nu = 1, 2$) et $\Theta = c$, les problèmes en question ont été résolus par M. H. Störmer, dans l'hypothèse d'un régime *stationnaire*, par des raisonnements purement probabilistes (²).

(*) Séance du 28 mai 1962.

(¹) Par M. nous citons notre Mémoire *Théorie analytique des problèmes stochastiques relatifs à un groupe de lignes téléphoniques avec dispositif d'attente* (*Mém. Sc. Math.*, fasc. 150, Paris, 1961).

(²) HORAND STÖRMER, *Archiv d. elektr. Uebertragung*, 10, 1956, p. 58-64.

CALCUL DES PROBABILITÉS ET ÉCONOMIE STATISTIQUE. — *Sur certains prix spéculatifs : faits empiriques et modèle basé sur les processus stables additifs non gaussiens de Paul Lévy.* Note (*) de M. **Benoit Mandelbrot**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. *Une nouvelle observation empirique.* — Commençons par examiner la variation temporelle de certains prix spéculatifs. Les figures 1 et 2 se réfèrent aux prix du coton, livrable immédiatement, sur divers marchés américains; mais des résultats très analogues tiennent pour d'autres produits bruts et certaines actions industrielles. $Z(t)$ étant le prix de clôture au jour t, soit $L(t, T) = \log_e Z(t+T) - \log_e Z(t)$. Les figures 1 *a* et 2 *a* donnent $\mathrm{Fr}[L(t, 1) > u]$ et $\mathrm{Fr}[L(t, 1) < -u]$ pour 1900-1904. Les figures 1 *b* et 2 *b* donnent $\mathrm{Fr}[L(t, 1) > u]$ et $\mathrm{Fr}[L(t, 1) < -u]$ pour 1944-1958. Les figures 1 *c* et 2 *c* donnent $\mathrm{Fr}[L(t, \text{un mois}) > u]$ et $\mathrm{Fr}[L(t, \text{un mois}) < -u]$ pour 1880-1940. Les coordonnées sont bilogarithmiques (il nous paraît étonnant que — tout au moins à notre connaissance — les variations des prix n'aient pas été présentées de cette façon jusqu'ici). Fr = fréquence relative.

Il est clair que ces diverses courbes deviennent très vite des droites de pentes égales et voisines de $\alpha = 1,7$. Donc, on peut écrire :

$$\log\{\mathrm{Fr}[L(t, T) > u)]\} \sim -\alpha \log u + \log C'(T),$$
$$\log\{\mathrm{Fr}[L(t, T) < -u)]\} \sim -\alpha \log u + \log C''(T).$$

Ainsi la loi de Pareto est asymptotiquement satisfaite par les deux « queues »; $C' \neq C''$, donc il y a une légère asymétrie; la valeur moyenne de $L(t, T)$ est pratiquement nulle.

1 *a* et 1 *b* étant parallèles, la distribution de $L(t, 1)$, n'a bougé pendant la guerre que par changement d'échelle. Nous avons vérifié que — de 1816 à 1940 — la distribution de $L(t, 1)$ a très peu changé. Donc le parallélisme de 1 *a* et 1 *c*, et de 2 *a* et 2 *c*, montre que la distribution de $L(t, \text{un mois})$ ne diffère de celle de $L(t, 1)$ que par un changement d'échelle : on peut dire que la loi de distribution de $L(t, T)$ est « stable par changement de T ». Notons aussi que, α étant plus petit que 2, $L(t, 1)$ ne possède pas de moment au-delà du premier (*fig.* 3); donc, la plupart des « recettes » statistiques sont inapplicables.

2. *Modèle additif des changements des prix.* — Modifiant une hypothèse classique de Bachelier, supposons que les changements successifs de $\log Z(t)$ sont indépendants. Dans ce cas, la stabilité du n° 1 se confondrait avec la stabilité au sens de Paul Lévy, et la fonction caractéristique de $L(t, T)$ devrait nécessairement être de la forme

$$\varphi(\zeta) = \exp\left\{iM\zeta - CT|\zeta|^\alpha\left[1 - i\beta\frac{\zeta}{|\zeta|}\operatorname{tg}\left(\frac{1}{2}\alpha\pi\right)\right]\right\}.$$

où

$$C > 0, \quad |\beta| \leq 1 \quad \text{et} \quad 0 < \alpha < 1 \quad \text{ou} \quad 1 < \alpha < 2.$$

On sait que les lois correspondantes sont asymptotiquement paretiennes avec l'indice α. Donc, le caractère paretien de L(t, T) est « prédit » ou

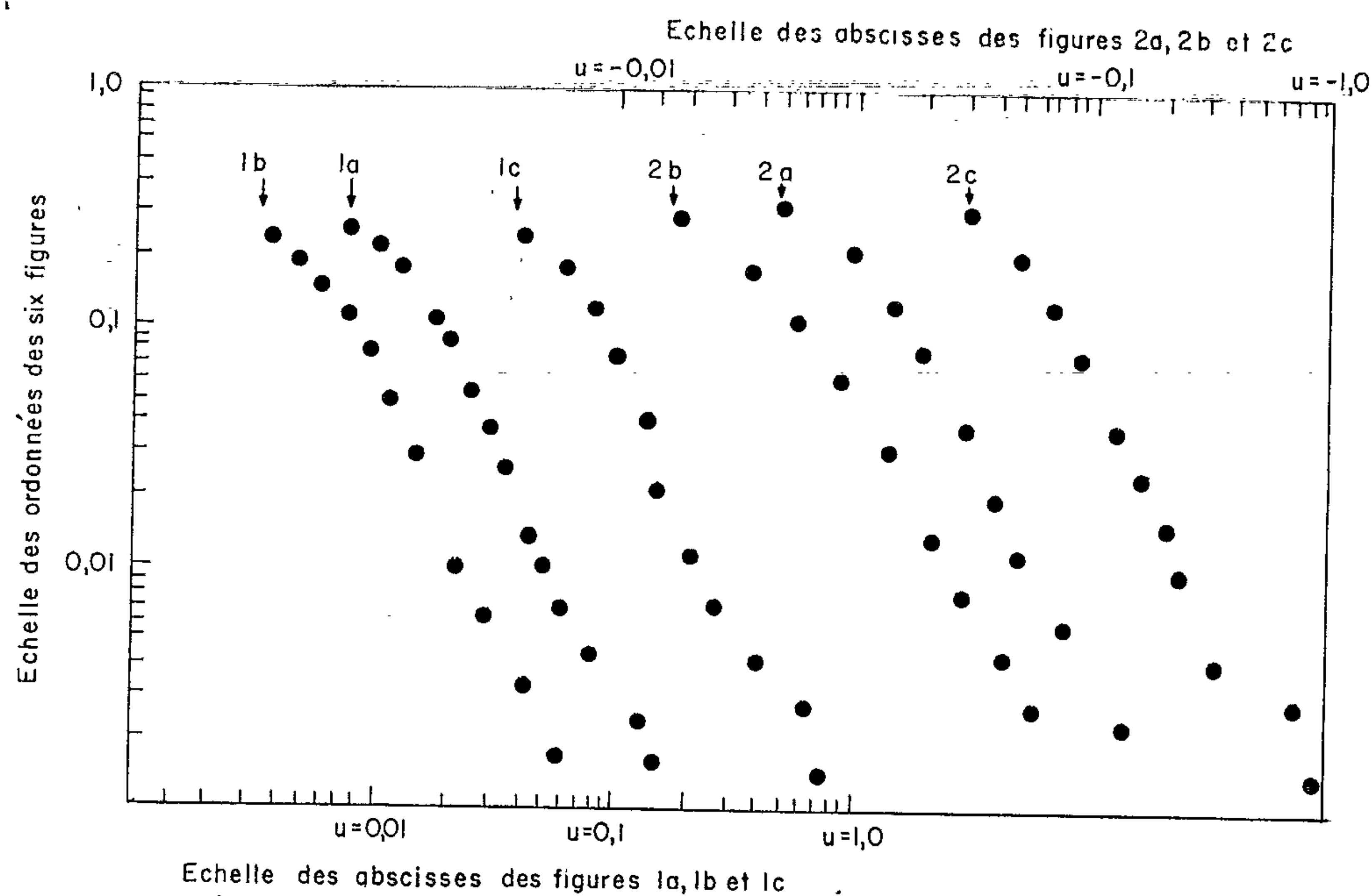


Fig. 1 *a*, 1 *b* et 1 *c*, 2 *a*, 2 *b* et 2 *c* : *Voir* l'explication dans le texte.

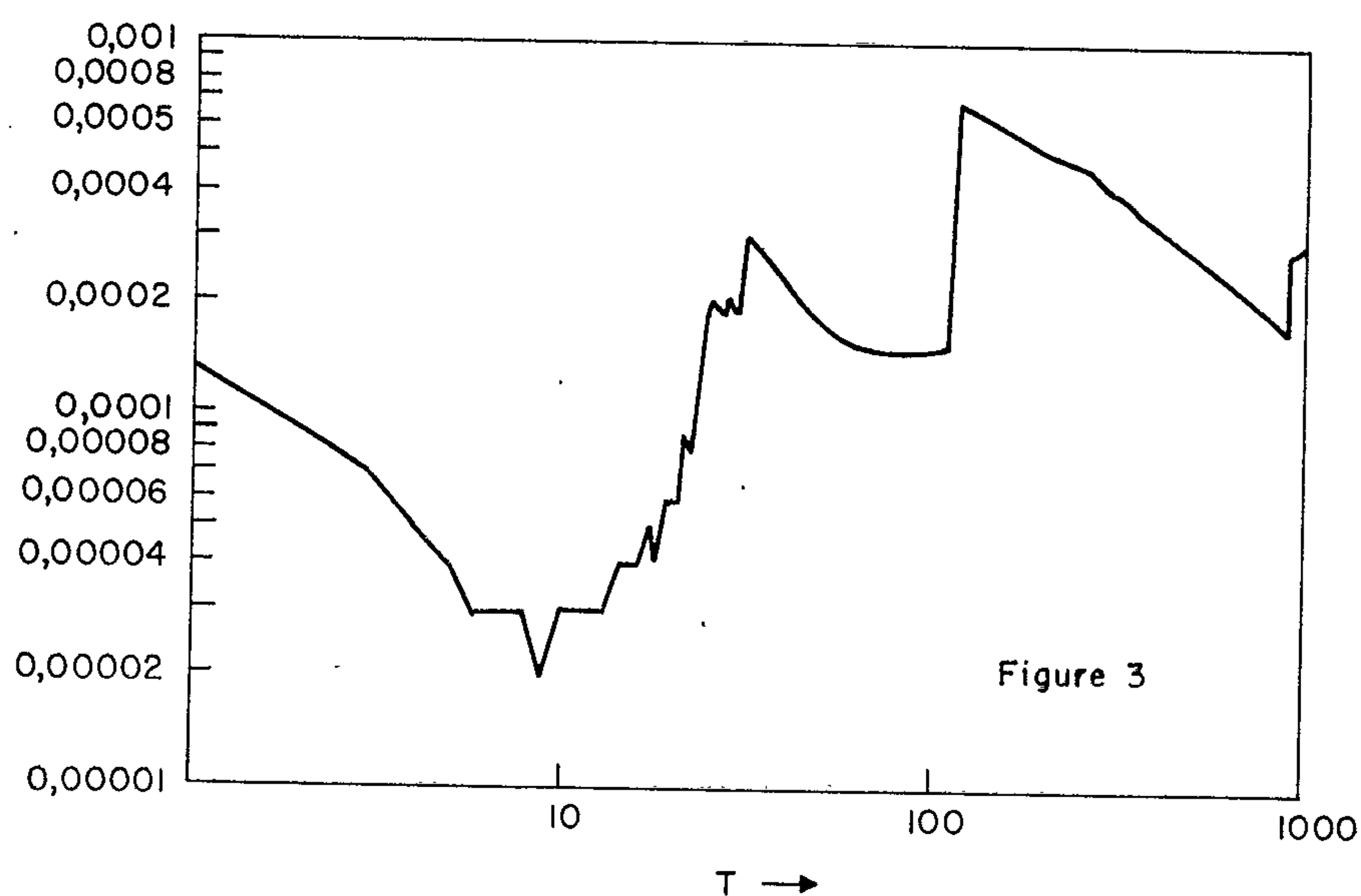


Fig. 3. — Illustration du fait que la distribution de $\log_e Z(t + \text{un jour}) - \log_e Z(t)$ n'a pas de deuxième moment, dans le cas des prix du coton sur le marché de New York : variation du deuxième moment empirique, lorsque l'échantillon varie de 1 à 1000; point de départ : le 21 septembre 1900.

« confirmé » par la stabilité; il a aussi été confirmé d'autres façons (*voir* n° 4).

On doit aussi avoir C′ (T) = T C′ (1) et C″ (T) = T C″ (1). Cette prédiction de la théorie de Lévy est aussi très proche des faits.

3. *Sur la théorie de la spéculation.* — Le modèle ci-dessus peut être interpolé en faisant du temps une variable continue. On sait que les fonctions engendrées par le processus correspondant sont presque sûrement presque partout discontinues. Ceci a les conséquences les plus étendues du point de vue de la théorie de la spéculation. La probabilité de ruine ne s'annule que si l'on spécule à 100 % de marge.

4. Une forme détaillée des résultats que nous venons d'annoncer constitue le rapport n° NC—87 du Centre de Recherches de la Compagnie I.B.M., à Yorktown Heights, New York, U. S. A. Notre théorie des prix spéculatifs présente les liens les plus étroits avec notre théorie des revenus, exposée précédemment (1).

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) *International Economic Review*, 1, 1960, p. 79-106 et 3, 1962 (sous presse); *Econometrica*, 29, 1961, p. 517-543; *Quarterly Journal of Economics*, 76, 1962, p. 57-85.

PLASTICITÉ. — *Surfaces caractéristiques des équations de l'équilibre plastique dans le cas du critère de Tresca.* Note (*) de MM. **Jean Mandel** et **Fernand Parsy**, présentée par M. Albert Caquot.

Étude des surfaces (S) caractéristiques des équations qui définissent les contraintes et les vitesses, ainsi que des relations existant le long de ces surfaces, dans le cas d'un matériau parfaitement plastique obéissant au critère du cisaillement maximal. Lorsque deux des contraintes principales sont égales, les facettes caractéristiques sont celles qui passent par l'axe de révolution du tenseur des contraintes et celles qui font avec cet axe un angle de $\pi/4$; il existe le long de (S) une condition de compatibilité pour les contraintes et une condition de compatibilité pour les vitesses. Lorsque les trois contraintes principales sont différentes, les facettes caractéristiques sont celles qui sont perpendiculaires à la contrainte principale intermédiaire σ_2 (quatre conditions de compatibilité pour les vitesses) et celles qui passent par σ_2 (trois conditions de compatibilité pour les vitesses). Parmi ces dernières les facettes de cisaillement maximal se distinguent des autres par l'existence d'une condition de compatibilité pour les contraintes et un degré d'intermination plus élevé.

Selon le critère de Tresca, il y a écoulement plastique lorsque

$$|\sigma_1 - \sigma_3| = 2k,$$

σ_1, σ_3 désignant les contraintes principales extrêmes. On étudie les deux cas suivants :

$$\text{(I)} \qquad \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 + 2k,$$

$$\text{(II)} \qquad \sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3, \qquad \sigma_1 - \sigma_3 = 2k.$$

En désignant par α_i, β_i, γ_i respectivement les cosinus directeurs des directions de σ_1, σ_2, σ_3 en un point M par rapport à des axes rectangulaires Mx_i, les coordonnées du tenseur des contraintes sont :

$$(1) \qquad \sigma_{ij} = \sigma_1 \alpha_i \alpha_j + \sigma_2 \beta_i \beta_j + \sigma_3 \gamma_i \gamma_j.$$

On écrit les équations d'équilibre (où $_{,j}$ représente $\partial/\partial x^j$) :

$$(2) \qquad \sum_j \sigma_{ij,j} = 0$$

et les relations entre les vitesses (de coordonnées v_i) correspondant au cas envisagé, puis on cherche dans quelles conditions la solution du problème de Cauchy à partir des données σ_{ij}, v_i sur une surface (S) peut être indéterminée.

Cas I. — En orientant Mx_3 suivant σ_3 et posant $\sigma_3 = -2ks$, les équations (2) s'écrivent :

$$(3) \qquad s_{,1} + \gamma_{1,3} = 0, \qquad s_{,2} + \gamma_{2,3} = 0, \qquad s_{,3} + \gamma_{1,1} + \gamma_{2,2} = 0.$$

On a d'autre part, Mx_3 étant direction principale pour les vitesses de déformation et le volume restant invariant :

$$(4) \qquad v_{3,1} + v_{1,3} = 0, \qquad v_{3,2} + v_{2,3} = 0, \qquad v_{3,3} + v_{1,1} + v_{2,2} = 0.$$

Les systèmes (3) (inconnues s, γ_1, γ_2) et (4) (inconnues v_3, v_1, v_2) coïncident, donc ont mêmes éléments caractéristiques qui sont : *a.* les facettes passant par σ_3; *b.* les facettes faisant l'angle $\pi/4$ avec σ_3.

En prenant maintenant Mx_3 normal à la facette caractéristique et σ_3 dans le plan Mx_2x_3, les conditions de compatibilité s'écrivent :

pour les contraintes :

$$\sigma_{21,1}+\sigma_{22,2}=0;$$

pour les vitesses :

$$v_{1,2}+v_{2,1}=0 \qquad \text{dans le cas } a,$$
$$v_{1,1}+2v_{2,2}=0 \qquad \text{dans le cas } b.$$

Cas II. — Les vitesses de dilatation principales étant λ, 0, $-\lambda$, on a

(5) $$v_{i,j}+v_{j,i}=2\lambda(\alpha_i\alpha_j-\gamma_i\gamma_j).$$

Les données σ_1, σ_2, σ_3, θ, ψ, φ (angles définissant les directions principales), v_1, v_2, v_3 sur une surface (S) sont surabondantes. En prenant comme plan $x_3=0$ le plan tangent à (S) en M, les conditions de compatibilité des données s'expriment par

(6) $$\frac{v_{1,1}}{\alpha_1^2-\gamma_1^2}=\frac{v_{1,2}+v_{2,1}}{2(\alpha_1\alpha_2-\gamma_1\gamma_2)}=\frac{v_{2,2}}{\alpha_2^2-\gamma_2^2}\quad(=\lambda).$$

Les dérivées par rapport à x_3 de σ_{13}, σ_{23}, σ_{33} étant connues par (2), pour calculer celles de ψ, θ, φ, σ_2, σ_3, λ, on utilise, après les avoir dérivées par rapport à x_3, les équations (6) et les équations (1) relatives à σ_{13}, σ_{23} et σ_{33}. Il est commode d'introduire au lieu des dérivées de ψ, θ, φ les composantes p, q, r de la rotation du trièdre σ_1, σ_2, σ_3 lorsqu'on se déplace sur Mx_3. On obtient un système d'équations linéaires dont le déterminant s'annule dans les cas suivants :

a. $\lambda=0$: r et $(\sigma_2-\sigma_3)_{,3}$ sont indéterminés moyennant deux conditions de compatibilité nouvelles qui s'expriment par la proportionnalité des dérivées $v_{3,ij}$ (i, j = 1 ou 2) à $\alpha_i\alpha_j-\gamma_i\gamma_j$.

b. σ_2 perpendiculaire à (S) : r et $(\sigma_2-\sigma_3)_{,3}$ sont indéterminés si

$$v_{3,12}=0 \qquad \text{et} \qquad v_{3,11}+v_{3,22}=c_1v_{1,1}+c_2v_{2,2};$$

c_1, c_2 désignant les courbures normales de la surface S dans les directions Mx_1 (parallèle à σ_1) et Mx_2.

c. σ_2 tangente à (S) : On oriente Mx_1 suivant σ_2. Soit $(Mx_2, \sigma_1)=\omega$.

c_1. $\cos 2\omega\neq 0$: $(\sigma_2-\sigma_3)_{,3}$ est indéterminé si

$$v_{3,11}\sin 2\omega+2v_{2,2}(Q\cos 2\omega+R\sin 2\omega)=0,$$

où $-Q$ désigne la courbure normale, R la courbure géodésique de la courbe enveloppe de σ_2 sur (S).

c_2. $\cos 2\omega=0$: Si $R\neq 0$, $\lambda_{,3}$ et $(\sigma_2-\sigma_3)_{,3}$ sont indéterminés lorsque

$$v_{2,2}=0 \qquad \text{et} \qquad \sigma_{21,1}+\sigma_{22,2}=0.$$

Si $R=0$, on a la condition supplémentaire $v_{3,11}=0$ et λ lui-même devient indéterminé.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(*Laboratoire de Mécanique des Solides de l'École Polytechnique, Paris* et *Faculté des Sciences, Université de Lille.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Détermination de vitesses radiales de nébuleuses planétaires à l'aide de la caméra électronique.* Note (*) de Mlle **Marguerite Chopinet**, présentée par M. André Lallemand.

Les résultats montrent que cet appareil permet la détermination de vitesses radiales, en bon accord avec celles du catalogue de Wilson.

Au cours des étés 1960 et 1961, des spectres de nébuleuses planétaires ont été obtenus à l'Observatoire de Haute-Provence, grâce à la caméra électronique. Le dispositif d'observation a été précédemment décrit [1]. Rappelons seulement que la dispersion du spectre sur la photocathode est environ de 270 Å/mm, ce qui donne sur la plaque nucléaire une dispersion moyenne de 380 Å/mm, le facteur de réduction de l'optique électronique étant de l'ordre de 0,7.

L'étude de ces spectres a montré que les mesures de vitesses radiales étaient possibles sur les clichés obtenus par photographie électronique, à condition de tenir compte de la distorsion introduite par l'optique électronique. Cette aberration n'est pas négligeable; elle produit une variation de la dispersion linéaire donnée par le système optique du spectrographe. On montre facilement qu'elle peut se traduire par l'adjonction au terme du premier ordre en x, d'un terme en x^3, x étant l'abscisse d'un point du spectre, mesurée dans le sens de la dispersion.

Méthode de réduction. — La mesure des raies d'étalonnage détermine un grandissement moyen linéaire G_0 et permet le calcul de la position théorique de ces raies pour une série de clichés. Ce grandissement peut varier légèrement d'une manipulation à l'autre, puisque l'optique électronique doit être désolidarisée de l'objectif de chambre du spectrographe à la fin de chaque expérience, et la photocathode changée.

La comparaison des positions théoriques et mesurées des raies d'étalonnage donne, pour chaque cliché, une courbe expérimentale de la forme

$$y = Ax + Bx^3.$$

A représente une correction différentielle de G_0, qui prend des valeurs un peu différentes pour chaque cliché. Elles s'expliquent aisément par les très petites variations (non décelables) du rapport des tensions appliquées à l'optique électronique, donc de la distance focale de la lentille électrostatique, chaque fois qu'on est obligé de couper la tension puis de la remettre. Étant donné l'installation actuelle, ceci est nécessaire à la fin de chaque pose. B est le coefficient de distorsion. L'expérience a montré qu'il était constant non seulement pour une série de clichés, mais encore pour toutes les séries. Sa détermination repose sur les mesures de tous les clichés utilisables pris depuis 1959. Les valeurs de B ainsi déterminées

ont justifié l'adoption d'une valeur moyenne; c'est cette valeur qui a été employée pour la réduction définitive des clichés.

La connaissance des coefficients A et B permet d'appliquer à chaque mesure de raie stellaire les corrections nécessitées par la variation du grandissement G_0 et par la distorsion. Il est bien évident que, pour cette dernière, il faudra tenir compte du fait que les mesures sur les raies d'étalonnage sont faites de part et d'autre du spectre stellaire.

Résultats. — Voici, pour quelques nébuleuses planétaires, les vitesses radiales obtenues par cette méthode de réduction.

Nébuleuse.	Nombre de clichés.	V. R. C. E.	V. R. Wilson.
NGC 650-1	7	−21	−23,6
IC II 1747	6	76	62,7
NGC 1514	3	+91	
NGC 2371-2	3	+19	+21
NGC 2392	1	+88	+84,2
NGC 3587	1	+3	+8
NGC 6058	2	+2	+1
IC II 4593	1	+30	+22,0
NGC 6210	8	35	−35,6
NGC 6720	9	−22	19,1
NGC 6804	2	+2	13
NGC 6853	5	−55	−42
NGC 6891	5	+47	+42,1
NGC 7008	10	−82	−73
NGC 7027	1	+13	+8,9
IC 1470	4	−73	
NGC 7662	6	−9	−12,2

Étant donné la dispersion fournie par l'ensemble instrumental, la comparaison avec les valeurs extraites du catalogue de Wilson (²) montre que la caméra électronique est tout à fait utilisable pour la détermination des vitesses radiales.

(*) Séance du 28 mai 1962.
(¹) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2342.
(²) R. E. Wilson, *General catalogue of stellar radial velocities.*

(Observatoires de Bordeaux et de Haute-Provence.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Caractères propres aux éruptions chromosphériques associées à des émissions radioélectriques observées dans le domaine des longueurs d'onde métriques.* Note (*) de Mmes **Marie-Josèphe Martres-Tropé** et **Monique Pick-Gutmann**, présentée par M. André Danjon.

Les éruptions chromosphériques qui donnent lieu à des émissions radioélectriques (sursauts de type IV ou recrudescences d'orage observées sur ondes métriques) sont situées le plus souvent dans des centres d'activité où se trouvent des « filaments de plage ». Leur emplacement impose celui des éruptions. Dans le cas des éruptions chromosphériques particulièrement importantes la ligne d'inversion de polarité des champs magnétiques des taches semble jouer le rôle du filament.

Certaines éruptions chromosphériques s'accompagnent d'émissions radioélectriques. Dans cette Note nous avons cherché s'il existait certains caractères propres aux éruptions chromosphériques associées aux phénomènes observables sur ondes métriques en nous limitant aux sursauts de type IV et aux débuts ou aux recrudescences d'orages radioélectriques.

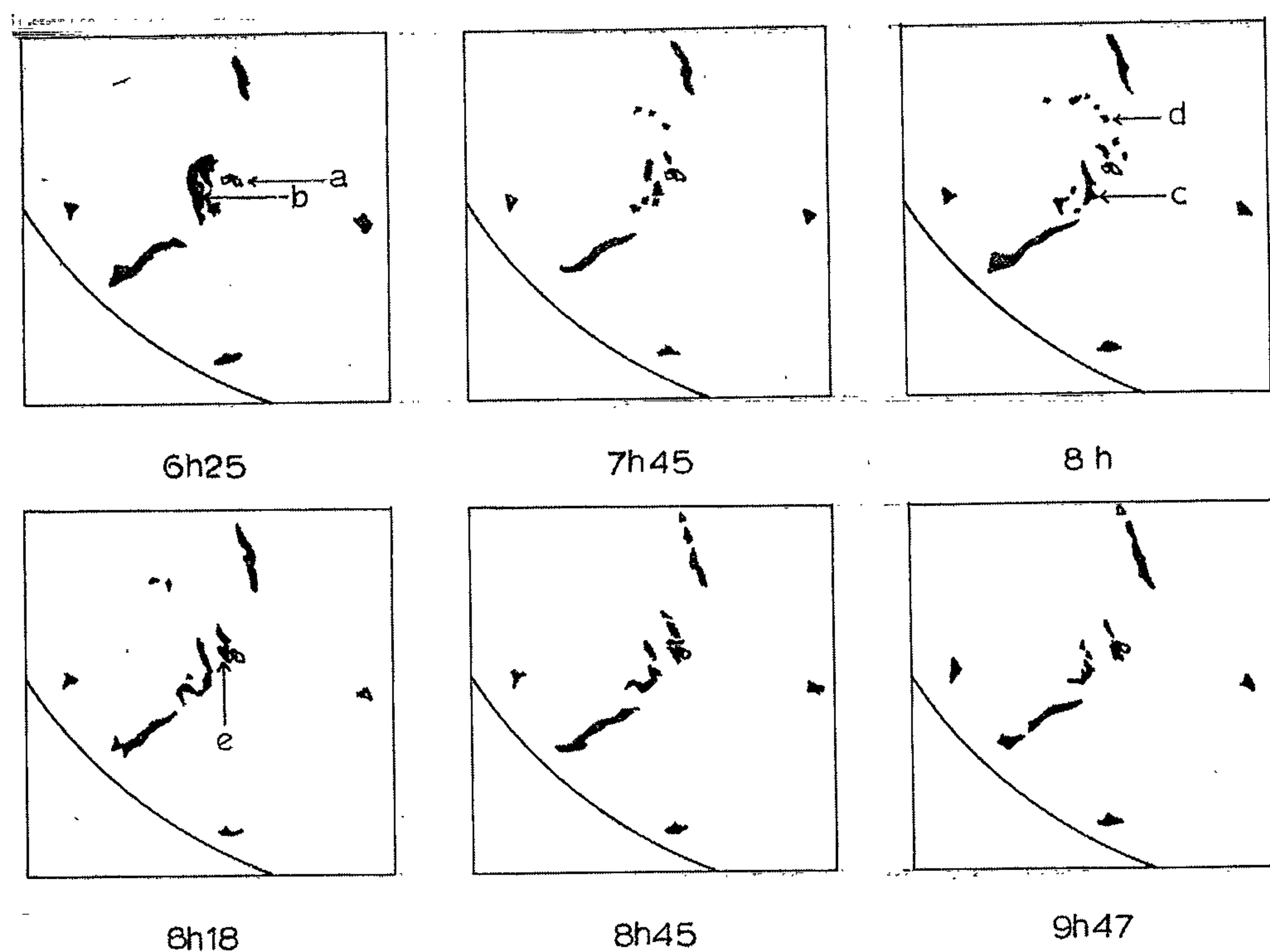
Dans le domaine optique, nous avons disposé d'une part, des films obtenus à l'aide des héliographes monochromatiques de Lyot des Observatoires de Meudon et de Haute-Provence et, d'autre part, des spectrohéliogrammes K_1 de l'Observatoire de Meudon.

Les événements radioélectriques ont été identifiés à l'aide des enregistrements du flux global du Soleil sur 169 MHz obtenus à la station de Nançay.

Cette étude a porté sur cinq années de 1957 à 1961. Seules ont été retenues les éruptions chromosphériques d'importance égale ou supérieure à 1 et de longitude héliographique inférieure à 80°. Nous avons d'abord sélectionné toutes les éruptions qui correspondent à un événement métrique observé à Nançay. Nous en avons trouvé 22. Ce choix nous a été imposé par la faible probabilité qu'il y a de trouver, pour une liste d'éruptions limitée, un événement métrique associé. A ces 22 cas, nous avons ajouté 39 éruptions variées remplissant la seule condition d'avoir lieu au cours des périodes d'observations optiques et radioastronomiques. Nous avons donc au total étudié 61 éruptions.

Les 22 éruptions chromosphériques accompagnées d'une émission métrique, présentent entre elles quelques propriétés générales. Elles ont toujours lieu, en partie tout au moins à l'intérieur de centres d'activité où se trouvent des taches visibles en K_1. Dans ces centres se trouvent le plus souvent des filaments très caractéristiques, visibles en H_α, qui dépassent rarement les dimensions de la plage faculaire; leur durée de vie varie entre quelques heures et quelques jours, leur aspect paraît assez changeant mais leur position dans le centre reste stable. Nous les appellerons ici « filaments de plage ».

Parmi les 22 éruptions, 17 ont lieu en traînées le long d'un tel filament. Dans un cas, l'existence du filament de plage est probable, non certain. L'*emplacement* du filament est *déterminant* même dans de nombreux cas où l'on assiste à sa disparition partielle ou totale. Il faut noter en plus, que parmi ces 17 éruptions, on assiste, pour 7 d'entre elles à une formation qui correspond à deux filets brillants qui encadrent l'emplacement du filament. Ces deux filets paraissent s'écarter progressivement. Cette confi-



Éruption du 11 juillet 1958 : quadrant Sud-Est du Soleil.
(*a*) taches; (*b*) filament; (*c*) filet éruptif; (*d* et *e*) points éruptifs.

guration est sans doute significative. Sur la figure nous avons schématisé les principales phases de l'éruption du 11 juillet 1958, d'importance 2^+, située à 26° Sud, 26° Est. Le filament présent dans la plage disparaît progressivement entre 6 h 25 m (T. U.) et 7 h 40 m (T. U.). A 8 h (T. U.) l'éruption est constituée d'un filet très brillant le long de cette trace. Un événement radioélectrique sur 169 MHz est associé à cette éruption. Il commence à 7 h 45 m (T. U.), heure à laquelle apparaissent des points brillants le long de l'emplacement du filament.

Les quatre éruptions qui n'ont pas lieu le long de l'emplacement d'un filament présentent entre elles de grandes analogies (3 juillet 1957, 18 août 1959, 12 juillet 1961 et 18 juillet 1961). Elles sont très impor-

tantes et correspondent à des sursauts de type IV particulièrement intenses. Elles se constituent peu à peu en deux filets brillants qui cachent chacune une rangée de taches juxtaposées. Ceci est à rapprocher des travaux d'Ellison qui a étudié les caractères propres aux éruptions associées à des rayons cosmiques détectés au niveau de la Terre (1) et a mis en évidence cette configuration très particulière dans certains exemples (2). De plus, il a vérifié que les taches situées sous l'un des deux filets sont d'une polarité déterminée, alors que les taches relatives à l'autre filet sont de polarité inverse (1). La direction de ces éruptions correspondrait donc à l'orientation de la ligne d'inversion de polarité magnétique.

On doit rapprocher cet aspect de celui des éruptions constituées de deux traînées brillantes qui encadrent la trace d'un filament de plage; s'il était prouvé que ce dernier matérialise la ligne d'inversion de polarité de champs magnétiques, ces quatre éruptions ne se différencieraient des autres que par l'intensité des champs dans lesquelles elles sont situées.

Inversement, parmi les 39 éruptions chromosphériques qui ne sont suivies d'aucune émission métrique, quatre seulement ont lieu le long de filaments de plage.

En définitive, les propriétés mises en évidence dans le domaine optique, c'est-à-dire situation de l'éruption à l'intérieur d'un centre d'activité et présence d'un filament de plage dont la direction impose celle de l'éruption, sont le plus souvent propres aux éruptions accompagnées d'une émission métrique.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) M. A. ELLISON, MC KENNA SUSAN et J. H. REID, *Cosmic Ray Flares*, Dunsink Observatory Publications, 1, n° 3, 1961.

(2) M. A. ELLISON, MC KENNA SUSAN et J. H. REID, *Preprint. Cosmic Ray Flares Associated with the 1961 July Event.*

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur la détermination du champ magnétique de la granulation solaire.* Note (*) de M. **Meir Semel**, présentée par M. André Danjon.

Des observations en vue de déterminer le champ magnétique dans la granulation solaire ont été faites avec le spectrographe de 13 m de l'Observatoire de Sacramento Peak. Une méthode statistique a été utilisée pour isoler la valeur moyenne du champ.

a. Observations. — Elles ont été effectuées par R. Michard durant un séjour à l'Observatoire de Sacramento Peak.

Une image du soleil de 260 mm, formée par un télescope de 30 cm d'ouverture, éclaire la fente d'un spectrographe équipé d'un réseau à 1200 traits/mm. La dispersion est de 4,4 mm/Å pour la raie D_1 ($\lambda = 5896$ Å) dans le deuxième ordre. Les deux composantes σ de l'effet Zeeman sont photographiées alternativement, l'intervalle entre chaque spectre étant 5 s et la pose sur film Kodak 103 *a*F, 3 s. Les raies choisies étaient 6 302,508 de FeI ($g = 5/2$), 6 102,73 de CaI ($g = 2$) et D_1 5 896 de NaI ($g = 4/3$). Quelques séries de spectres ont été sélectionnées selon les critères suivants : haute définition des structures solaires, dérive de l'image par rapport à la fente aussi faible que possible d'une vue à l'autre.

b. Mesures. — Les fluctuations de longueur d'onde le long des raies ont été enregistrées à l'aide du nouvel appareil construit à Meudon (¹).

Pour le point x le long d'une raie spectrale du spectre de numéro n on appelle :

$V_{n,x}$ le déplacement total;
$D_{n,x}$ le déplacement dû à l'effet Doppler;
$Z_{n,x}$ le déplacement dû à l'effet Zeeman;
$G_{n,x}$ l'erreur due au grain.

$$(1) \qquad V_{n,x} = D_{n,x} + Z_{n,x} + G_{nx}.$$

En supposant que l'effet Zeeman varie très peu pendant 13 s, temps nécessaire pour obtenir trois spectres successifs, nous poserons

$$(2) \qquad \frac{1}{2}\zeta_x = Z_{n,x} = -Z_{n+1,x} = Z_{n+2,x}.$$

$$(3) \qquad d_{n,n+1,x} = D_{n,x} - D_{n+1,x}.$$

Le terme $d_{n,n+1,x}$ n'est pas nul à cause des faibles déplacements de l'image du Soleil sur la fente et accessoirement à cause des variations de l'effet Doppler dans l'intervalle de temps séparant les deux spectres (ces variations sont lentes et négligeables pour 10 s) :

$$(4) \qquad g_{n,n+1,x} = G_{n,x} - G_{n+1,x}.$$

$$(5) \qquad \delta_{n,n+1,x} = V_{n,x} - V_{n+1,x} = d_{n,n+1,x} + \zeta_x + g_{n,n+1,x}.$$

En supposant qu'il n'y a pas de corrélation entre les termes $d_{n,n+1,x}$, z_x et $g_{n,n+1,x}$, on obtient

$$(6)\qquad \bar{\delta}^2_{n,n+1} = \frac{1}{N}\sum_{x=1}^{x=N} \delta^2_{n,n+1,x} = \bar{d}^2_{n,n+1} + \bar{z}^2 + g^2;$$

$\bar{d}^2_{n,n+1}$, $\bar{z}^2$, g^2 étant les variances des quantités $d_{n,n+1}$, z, g.

L'erreur moyenne g, due au grain, a été déterminée en enregistrant les fluctuations d'une raie tellurique. On trouve $g \simeq 3-5\ \mu$.

Pour un groupe de trois spectres successifs $n = 1, 2, 3$ on examine les termes $d_{1,2}$, $d_{2,3}$ à l'aide de la relation

$$(8)\qquad \bar{\delta}^2_{1,3} = \frac{1}{N}\sum_x (\mathrm{V}_{1,x} - \mathrm{V}_{3,x}) = \frac{1}{N}\sum_x (d_{1,2,x} + d_{2,3,x})^2 + g^2 = \bar{d}^2_{1,3} + g^2.$$

On a trouvé que généralement $\bar{\delta}^2_{1,3}$ est plus grand que $\bar{\delta}^2_{1,2}$ et $\bar{\delta}^2_{2,3}$. Cela signifie que $\bar{d}^2_{1,2}$ et $\bar{d}^2_{2,3}$ sont assez importants par rapport à $\bar{z}^2$.

En supposant que $d_{1,2,x}$, $d_{2,3,x}$, $d_{1,3,x}$ sont proportionnels aux déplacements de l'image sur la fente entre les spectres respectifs, quand ces déplacements sont *très petits*, on obtient

$$(9)\qquad d_{2,3,x} = \alpha\, d_{1,2,x}; \qquad \bar{d}^2_{2,3} = \alpha^2 \bar{d}^2_{1,2}; \qquad \bar{d}^2_{1,3} = (1+\alpha)^2\, \bar{d}^2_{1,2}.$$

Cette relation nous permet de déterminer $\bar{z}^2$ à l'aide de $\bar{\delta}^2_{1,2}$, $\bar{\delta}^2_{2,3}$, $\bar{\delta}^2_{1,3}$.

Les $\bar{\delta}^2_{i,j}$ ont été obtenus en mesurant l'écart quadratique moyen entre les deux enregistrements (i, j) superposés avec la condition $\sum_{x=1}^{N} \delta_{i,j,x} = 0$, éliminant ainsi un champ homogène sur toute la surface mesurée. Les $\delta_{i,j,x}$ ont été mesurés toutes les 1″,2 ($N \simeq 150$).

Les résultats sont :

Raie D_1 :	$\bar{H} = 24,6 \pm 9$ gauss	(13 spectres enregistrés);
» 6 302 :	$\bar{H} = 23,8 \pm 5$ »	(10 »);
» 6 103 :	$\bar{H} = 24,1 \pm 2$ »	(8 »).

Les résultats obtenus dépendent de l'hypothèse (9) (corrélation complète entre $d_{2,3,x}$ et $d_{1,2,x}$). Un défaut de cette corrélation aurait pour conséquence de conduire à des valeurs trop grandes du champ, et les chiffres donnés doivent être considérés comme des limites supérieures. L'expérience devrait être reprise en photographiant simultanément les deux composantes de polarisation circulaire opposées. De légers gains dans la précision des mesures seraient possibles également. Toutefois l'existence de champs locaux à fine structure spatiale paraît probable d'après nos résultats. Un examen qualitatif ne révèle pas de corrélation nette de cette structure magnétique avec la granulation ou les vitesses radiales à la surface

du Soleil. Bien que les observations aient été faites en dehors des régions actives il n'est pas impossible que le champ trouvé soit associé à des grains isolés (comparables à de minuscules plages) plutôt qu'à la structure solaire normale ([2]).

(*) Séance du 28 mai 1962.

([1]) P. CHARVIN, J. RAYROLE et M. SEMEL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2289.

([2]) N. V. STESHENKO, *Izvestia Krim. observ.*, 22, 1960, p. 49.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Quantification des champs variés en Relativité générale.* Note (*) de M. **Edmond Combet**, présentée par M. Henri Villat.

Sur l'espace temps V_4, on considère les variations : des champs de gravitation g_{ij} électromagnétique F_{ij}, pouvoir diélectrique ε. Quantification de ces champs variés au moyen des propagateurs de A. Lichnerowicz.

1. Sur l'espace-temps V_4 de la Relativité générale, on considère les variations

$$h_{ij} = \delta g_{ij}; \qquad G_{ij} = \delta F_{ij} \quad \text{ou} \quad \psi_i = \delta\varphi_i \quad \text{si} \quad F_{ij} = \partial_i\varphi_j - \partial_j\varphi_i; \qquad 3\xi' = \delta\varepsilon$$

du champ de gravitation g_{ij}, d'un champ électromagnétique qui vérifie $F_{rs}F^{rs} = 0$ et du pouvoir diélectrique ε. On a, dans le vide, les équations d'interaction [1] :

$$(1) \qquad \nabla^k\psi_k = 0; \qquad \nabla^r h_{ir} - \frac{1}{2}\nabla_i h = \nabla_i\xi' - \beta^2 F_{ir}\psi^r,$$

$$(2) \qquad \Delta\xi' + \frac{\beta^2}{2} h^{rk} F_{rs} F_k{}^s - \frac{\beta^2}{2} G_{rs} F^{rs} = 0,$$

$$(3) \qquad \Delta\psi_i - (\beta^2 F_{rs}\psi^s + 2\nabla_r\xi') F^r{}_i + F_{kr}\nabla^k h_i{}^r + h^{kl}\nabla_k F_{li} = 0,$$

$$(4) \quad \Delta h_{ij} - \beta^2[\nabla_i(F_{jr}\psi^r) + \nabla_j(F_{ir}\psi^r) + h^{rs}F_{ir}F_{js} - (F_{ir}G_j{}^r + F_{jr}G_i{}^r) - 2\xi' F_{ir}F_j{}^r] = 0.$$

2. On peut considérer V_4 comme l'espace quotient d'une variété riemannienne V_5 sur laquelle opère un groupe G d'isométries globales dont les trajectoires sont des géodésiques orientées dans l'espace et de longueur 1. On emploie les repères orthonormés adaptés à G. Un champ de tenseurs symétriques $\Phi_{\alpha\beta}$ $(\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3, 4)$ invariant par G sur V_5 induit sur V_4 un scalaire $\overline{\Sigma} = \Phi_{00}$, un champ de vecteurs $\overline{\Psi}_i = \Phi_{i0}$, un champ de tenseurs symétriques $\overline{\Phi}_{ij} = \Phi_{ij}$ avec $i, j = 1, 2, 3, 4$ et les formules [2] :

$$(1') \quad \left\{ \begin{array}{l} \nabla^\rho\Phi_{\rho 0} = \nabla^i\overline{\Psi}_i \\ \nabla^\rho\Phi_{\rho i} = \nabla^r\overline{\Phi}_{ri} - H_i{}^r\overline{\Psi}_r \\ \Leftrightarrow \quad \nabla^\rho\Phi_{\rho\alpha} - \frac{1}{2}\nabla_\alpha\Phi = \left\{ \begin{array}{ll} \nabla_k\overline{\Psi}_r & \text{pour} \quad \alpha = 0, \\ \nabla^r\overline{\Phi}_{ri} - \frac{1}{2}\nabla_i\overline{\Phi} + \frac{1}{2}\nabla_i\overline{\Sigma} - H_i{}^r\overline{\Psi}_r & \text{pour} \quad \alpha = i; \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$(2') \quad \Delta\Phi_{00} = \Delta\overline{\Sigma} - H_{rs}H^{rs}\overline{\Sigma} - 2H_{ir}\nabla^i\overline{\Psi}^r - H_{ir}H_k{}^r\overline{\Phi}^{ik},$$

$$(3') \quad \Delta\Phi_{i0} = \Delta\overline{\Psi}_i - \frac{1}{2}H_{rs}H^{rs}\overline{\Psi}_i + H_{ij}H^j{}_r\overline{\Psi}^r + \nabla^j(H_{ij}\overline{\Sigma}) - H_{js}\nabla^j\overline{\Phi}_i{}^s + (\nabla_k H_{ij})\overline{\Phi}^{jk},$$

$$(4') \quad \Delta\Phi_{ij} = \Delta\overline{\Phi}_{ij} - H_{ir}H_{js}\overline{\Phi}^{rs} - H_{ir}H_j{}^r\overline{\Sigma} + \nabla^k(H_{ik}\overline{\Psi}_j + H_{jk}\overline{\Psi}_i) + (\nabla_i H_{jk} + \nabla_j H_{ik})\overline{\Psi}^k,$$

où H_{ij} est le tenseur antisymétrique attaché au champ d'endomorphismes A_G défini par G sur $T(V_5)$ [3].

3. Les seconds membres des équations (1′), (2′), (3′), (4′) coïncident respectivement avec les premiers membres des équations (1), (2), (3), (4)

si l'on pose

$$F_{ij} = \frac{H_{ij}}{\beta} \quad (\text{avec } H_{rs}H^{rs} = 0); \qquad 2\xi' = -\overline{\Sigma}; \qquad \beta\psi_i = -\overline{\Psi}_i \qquad \text{et} \qquad h_{ij} = \overline{\Phi}_{ij}$$

et la situation envisagée sur V_4 au n° 1 est induite par la situation suivante sur V_5 :

$$R_{\alpha\beta} = 0 \qquad [(^4), \text{ livre 4, chap. 2}],$$

$$k_\alpha(\Phi) \equiv \nabla^\rho \Phi_{\rho\alpha} - \frac{1}{2}\nabla_\alpha \Phi = 0,$$

$$\Delta\Phi_{\alpha\beta} = 0.$$

4. Ces relations demeurent dans le cas où les champs variés sur V_4 et leurs représentants sur V_5 sont des tenseurs-distributions à valeurs dans un espace d'opérateurs. On peut, sur V_5, calculer le commutateur du champ $\Phi_{\alpha\beta}$ [(5), p. 47] :

$$(5) \qquad [\Phi_{\alpha\beta}(x), \Phi_{\lambda'\mu'}(x')] = \frac{\hbar}{i}(K_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} - \gamma_{\alpha\beta}\gamma_{\lambda'\mu'}G^{(0)}),$$

où $\gamma_{\alpha\beta}$ est le tenseur métrique de V_5, K et $G^{(0)}$ les propagateurs de A. Lichnerowicz relatifs à Δ sur V_5. On a de plus sur les états la condition

$$(6) \qquad | k(\Phi) | \omega \rangle = 0.$$

Les propagateurs K et $G^{(0)}$ induisent sur V_4 des propagateurs $\overline{K}^{(2)}$, $\overline{\Phi}^{(2)}$, $\overline{\Theta}^{(2)}$, $\overline{\Psi}^{(2)}$, $\overline{\Pi}^{(2)}$, $\overline{\Sigma}^{(2)}$ et $\overline{G}^{(0)}$ étudiés dans (2). En considérant les champs moyens g_{ij}, F_{ij}, ε non quantifiés, on peut à l'aide de (5) procéder à la quantification simultanée de leurs variations sur V_4 :

$$(7) \qquad \left\{\begin{array}{l}
[h_{ij}(x), h_{l'm'}(x')] = \dfrac{\hbar}{i}(\overline{K}^{(2)}_{ij,l'm'} - g_{ij}g_{l'm'}\overline{G}^{(0)}),\\[2mm]
[h_{ij}(x), \psi_{l'}(x')] = -\dfrac{\hbar}{\beta i}\overline{\Phi}^{(2)}_{ij,l'},\\[2mm]
[h_{ij}(x), \xi'(x')] = -\dfrac{\hbar}{2i}(\overline{\Theta}^{(2)}_{ij} + g_{ij}\overline{G}^{(0)}),\\[2mm]
[\psi_l(x), \psi_{l'}(x')] = \dfrac{\hbar}{\beta^2 i}\overline{\Psi}^{(2)}_{i,l'},\\[2mm]
[\psi_l(x), \xi'(x')] = \dfrac{\hbar}{2\beta i}\overline{\Pi}^{(2)}_i,\\[2mm]
[\xi'(x), \xi'(x')] = \dfrac{\hbar}{4i}(\overline{\Sigma}^{(2)} - \overline{G}^{(0)}).
\end{array}\right.$$

Avec sur les états les conditions supplémentaires déduites de (6) :

$$| \nabla^k \psi_k | \omega \rangle = 0,$$

$$| k_l(h) - \partial_l \xi' + \beta^2 F_{lr}\psi^r | \omega \rangle = 0.$$

Remarque. — On peut tenir compte pour ces trois champs variés d'un terme de masse commun ε^2 en remplaçant partout Δ par $\Delta - \varepsilon^2$ et en

introduisant les propagateurs appropriés de A. Lichnerowicz. Les seconds membres de (7) sont alors modifiés par des termes en $1/\varepsilon^2$.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) E. Combet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1923.

(2) E. Combet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3003.

(3) A. Lichnerowicz, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris, 1958.

(4) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(5) A. Lichnerowicz, *Propagateurs et commutateurs en Relativité générale*, Publication de l'Institut des Hautes études scientifiques, Paris, n° 10, 1961.

RELATIVITÉ. — *Sur un modèle d'univers stationnaire sans section d'espace globale.* Note (*) de M. **André Avez**, présentée par M. Henri Villat.

M. Aufenkamp a démontré (¹) qu'il ne pouvait exister de modèle d'univers stationnaire à section d'espace compacte en l'absence de constante cosmologique. Nous montrons que l'hypothèse sur les sections d'espace est essentielle, en construisant un modèle d'univers U, homéomorphe à $S^3 \times T^1$, sans section d'espace globale, stationnaire, à lignes de temps fermées, et sans constante cosmologique.

1. *Structure différentiable de* U. — Dans l'espace euclidien à quatre dimensions E^4, rapporté aux axes orthogonaux $(Oxyzt)$, S^3 est la sphère d'équation $x^2 + y^2 + z^2 + t^2 = 1$. T^1 est le tore à une dimension. L'univers U est le produit $S^3 \times T^1$ de ces deux variétés différentiables.

Il est clair que U est compact et orientable. Cette dernière propriété n'est pas essentielle pour la suite : on pourrait remplacer S^3 par la variété non orientable obtenue en identifiant ses points diamétralement opposés.

2. *Métrique sur* U. — La restriction à S^3 du champ vectoriel de E^4 de composantes $(-y,\ x,\ -t,\ z)$ définit un champ vectoriel u_i tangent à S^3. Il est clair que ce champ est unitaire dans la métrique l_{ij} induite sur S^3 par son plongement dans E^4. Nous munirons S^3 de la métrique

$$g_{ij} = -l_{ij} + (1 + \sqrt{2})\, u_i u_j.$$

Un calcul facile prouve qu'elle est hyperbolique normale et que u_i est orienté dans le temps. Munissons T^1 de sa métrique triviale changée de signe. L'univers U sera le produit riemannien des variétés S^3 et T^1, métrisées comme il vient d'être dit.

Soient $g_{\alpha\beta}$ la métrique de U, u_α le champ vectoriel de U dont la projection sur S^3 est u_i, et dont la projection sur T^1 est nulle. Il est clair que $g_{\alpha\beta}$ est hyperbolique normale, et que u_α est orienté dans le temps.

Des calculs locaux montrent que :

Théorème. — *Le champ u_α engendre sur* $(U, g_{\alpha\beta})$ *un groupe d'isométries à trajectoires orientées dans le temps.*

Théorème. — *Si $R_{\alpha\beta}$ est le tenseur de Ricci de* $(U, g_{\alpha\beta})$, *v_α le champ de vecteurs tangents aux variétés facteurs images de* T^1, *et unitaires dans la métrique triviale de* T^1 :

$$R_{\alpha\beta} = 2(2 + \sqrt{2})(-g_{\alpha\beta} - v_\alpha v_\beta + 2 u_\alpha u_\beta).$$

Comme un calcul facile le montre, les courbes intégrales du champ $(-y,\ x,\ -t,\ z)$ de E^4 sont fermées. Il en résulte aisément le :

Théorème. — *Les lignes de temps, trajectoires de u_α sont fermées et homotopes à zéro.*

S'il existe une section d'espace globale W_3, elle doit être transverse au champ u_α orienté dans le temps. Ce champ oriente le fibré normal de W_3.

Avec cette orientation, si γ est une ligne de temps (c'est un lacet) qui coupe effectivement W_3, l'indice de Kronecker (²) $W_3 \wedge \gamma[1]$ est positif. Mais cet indice ne dépend que de la classe d'homotopie de $\gamma[1]$ et γ est homotope à zéro; donc $W_3 \wedge \gamma[1] = 0$, et $W_3 = \emptyset$. Ainsi

THÉORÈME. — *Il n'existe pas de section d'espace globale sur* U.

D'après l'expression de $R_{\alpha\beta}$, et en l'absence de constante cosmologique, les équations d'Einstein fournissent le tenseur impulsion-énergie de l'univers U :

$$\chi T_{\lambda\mu} = R_{\lambda\mu} - \frac{1}{2} g_{\lambda\mu} R = (2 + \sqrt{2})(-g_{\lambda\mu} + 4 u_\lambda u_\mu - 2 v_\lambda v_\mu).$$

D'après un résultat de E. Williams (³) on en déduit le :

THÉORÈME. — *L'univers* U *schématise un fluide parfait champ électromagnétique sans constante cosmologique.*

(*) Séance du 28 mai 1962.

(¹) D. AUFENKAMP, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 213.

(²) G. DE RHAM, *Variétés différentiables*, Hermann, Paris, p. 99-103.

(³) A. LICHNEROWICZ, *Théories unitaires de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, p. 18-26.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur le calcul d'une limite inférieure de l'énergie à partir d'une fonction d'onde antisymétrisée.* Note (*) de

M[lle] **Françoise Combet Farnoux**, transmise par M. Francis Perrin.

Généralisation à l'intégrale $I_2 = \int \Phi^* H^2 \Phi \, d\tau$ de la formule établie par Slater pour $I_1 = \int \Phi^* H \Phi \, d\tau$ et application à l'atome de lithium.

Il s'agit de déterminer l'intégrale $I_2 = \int (H\Phi^*)(H\Phi)\, d\tau = \int \Phi^* H^2 \Phi \, d\tau$, H étant l'hamiltonien et Φ une fonction d'onde arbitraire d'un système de p électrons, supposée normée [1]. En choisissant Φ sous forme d'un déterminant de Slater construit à partir de fonctions monoélectroniques orthonormales, comportant une fonction de spin, on peut écrire :

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{p\,!}} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi} \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\ldots\psi_\pi(p).$$

Cette notation abrégée implique les conventions suivantes :

1° Chacun des indices α, β, γ, ..., π peut prendre n'importe quelle valeur de 1 à p.

2° $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi} = 0$ si deux des indices α, β, γ, ..., π sont égaux.

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi} = \pm 1$ selon que les α, β, γ, ..., π tous inégaux forment une permutation paire ou impaire des p premiers nombres entiers.

On comprend alors, en admettant la condition de sommation chaque fois qu'un même indice figure deux fois, que le produit $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\ldots\psi_\pi(p)$ représente effectivement un déterminant.

En tenant compte de ces conventions, on a démontré :

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\varepsilon_{\alpha'\beta\gamma\ldots\pi} &= (p-1)\,!\,\delta_{\alpha\alpha'} \\ \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma\ldots\pi} &= (p-2)\,!\,D_2 \end{aligned}\right\} \quad \text{avec} \quad D_2 = \begin{vmatrix} \delta_{\alpha\alpha'} & \delta_{\alpha\beta'} \\ \delta_{\beta\alpha'} & \delta_{\beta\beta'} \end{vmatrix} = \text{dét}\{\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'}\};$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\ldots\pi} = (p-3)\,!\,D_3, \quad \text{avec} \quad D_3 = \text{dét}\{\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'}\delta_{\gamma\gamma'}\};$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\delta'\ldots\pi} = (p-4)\,!\,D_4, \quad \text{avec} \quad D_4 = \text{dét}\{\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'}\delta_{\gamma\gamma'}\delta_{\delta\delta'}\}.$$

Les δ sont les symboles de Kronecker. La convention de sommation implique $\delta_{\alpha\alpha} = p$.

L'hamiltonien H, en négligeant l'interaction spin-orbite s'écrit :

$$H = -\sum_i \left(\Delta_i + \frac{2Z}{r_i}\right) + \sum_{i,j}{}' \frac{2}{r_{ij}} = -\sum_i H_i + \sum_{i,j}{}' \frac{2}{r_{ij}}.$$

L'opérateur H^2 se compose donc de sommes d'opérateurs : monoélectroniques du type :

$$f(i) = \Delta_i^2 + \frac{4Z^2}{r_i^2} + 4Z\Delta_i\frac{1}{r_i};$$

biélectroniques du type :

$$g(i,j) = 2\Delta_i\Delta_j + 4Z\sum_{i,j}\left(\Delta_i\frac{1}{r_j}\right) + \frac{4}{r_{ij}^2} - 4\sum_{i,j}\left(\mathrm{H}_i\frac{1}{r_{ij}}\right);$$

triélectroniques :

$$h(i,j,k) = -\sum_{i,j,k}\mathrm{H}_i\frac{4}{r_{jk}} + 8\left(\frac{1}{r_{ij}r_{ik}} + \frac{1}{r_{ij}r_{jk}} + \frac{1}{r_{ik}r_{jk}}\right);$$

quadriélectroniques :

$$\mathrm{K}(i,j,k,l) = \frac{4}{r_{ij}r_{kl}} + \frac{4}{r_{ik}r_{jl}} + \frac{4}{r_{il}r_{jk}}.$$

La contribution à I_2 des sommes d'opérateurs mono et biélectroniques I_{21} et I_{22} s'écrit aisément à partir du résultat donné par Slater [2] pour l'intégrale $I_1 = \int\Phi^\star \mathrm{H}\Phi\,d\tau$. On a

$$I_{21} + I_{22} = \sum_\alpha I_\alpha + \sum_{\alpha,\beta} J_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha,\beta} K_{\alpha\beta},$$

avec

$$I_\alpha = \int\psi_\alpha^\star(i)f(i)\psi_\alpha(i)\,d\tau_i,$$

$$J_{\alpha\beta} = \int|\psi_\alpha(i)|^2 g(i,j)\,|\psi_\beta(j)|^2\,d\tau_i d\tau_j.$$

$$K_{\alpha\beta} = \int\psi_\alpha^\star(i)\psi_\beta(i)g(i,j)\psi_\alpha(j)\psi_\beta^\star(j)\,d\tau_i d\tau_j.$$

En posant

$$I_{23} = \int\Phi^\star\sum_{i,j,k}h(i,j,k)\Phi\,d\tau$$

et

$$u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma'} = \int\psi_\alpha^\star(1)\psi_\beta^\star(2)\psi_\gamma^\star(3)\,h(1,2,3)\,\psi_{\alpha'}(1)\psi_{\beta'}(2)\psi_{\gamma'}(3)\,d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3,$$

on montre que

$$\int\Phi^\star h(1,2,3)\Phi\,d\tau = \frac{1}{p!}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\ldots\pi'}u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma'}\delta_{\delta\delta'}\ldots\delta_{\pi\pi'}$$

$$= \frac{1}{p!}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\delta\ldots\pi}u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma'} \quad \text{(après avoir sommé sur } \delta', \varepsilon', \ldots, \pi'\text{)}$$

$$= \frac{(p-3)!}{p!}\mathrm{D}_3\,u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma'}.$$

Par sommation sur α', β', γ', on trouve

(A) $$\int\Phi^\star h(1,2,3)\Phi\,d\tau$$

$$= \frac{(p-3)!}{p!}\sum_{\alpha,\beta,\gamma}[u_{\alpha\alpha,\beta\beta,\gamma\gamma} - u_{\alpha\alpha,\beta\gamma,\beta\gamma} - u_{\beta\beta,\alpha\gamma,\alpha\gamma} - u_{\gamma\gamma,\alpha\beta,\alpha\beta} + u_{\alpha\beta,\beta\gamma,\gamma\alpha} + u_{\alpha\gamma,\beta\alpha,\gamma\beta}]$$

Puis

$$I_{23} = C_p^3\int\Phi^\star h(1,2,3)\Phi\,d\tau = \frac{p(p-1)(p-2)}{6}\int\Phi^\star h(1,2,3)\Phi\,d\tau,$$

la sommation des intégrales u étant faite sur toutes les valeurs de α, β, γ (chacun des indices pris séparément). On peut écrire :

$$I_{23} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} J_{\alpha\beta\gamma} - \sum_{\alpha,\beta,\gamma} (K_1 + K_2 + K_3) + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} (L_1 + L_2),$$

chacun des termes correspondant au terme de même rang de la formule (A). Par exemple :

$$K_1 = \int \psi^*_\alpha(1)\psi^*_\beta(2)\psi^*_\gamma(3)\, h(1, 2, 3)\, \psi_\alpha(1)\psi_\gamma(2)\psi_\beta(3)\, d\tau_1\, d\tau_2 d\tau_3.$$

Les trois intégrales K_1, K_2, K_3 n'existent simultanément que pour un choix de α, β, γ correspondant à trois fonctions de même spin (orthogonalité des fonctions de spin différent), c'est-à-dire lorsque les intégrales L_1 et L_2 existent.

Pour la détermination de I_{24}, la démonstration théorique est analogue, et pour écrire les 24 fonctions sur lesquelles agit l'opérateur K (1, 2, 3, 4) précédemment défini, on a démontré que :

$$I_{24} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} 24\frac{(p-4)!}{p!} \int K(1, 2, 3, 4)\, \psi^*_\alpha(1)\psi^*_\beta(2)\psi^*_\gamma(3)\psi^*_\delta(4)\, \text{dét}\{\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\psi_\gamma(3)\psi_\delta(4)\}\, d\tau.$$

La sommation sur α, β, γ, δ s'effectue en utilisant successivement tous les dét $\{\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\psi_\gamma(3)\psi_\delta(4)\}$. Ils sont au nombre de

$$C^4_p = \frac{p(p-1)(p-2)(p-3)}{24}.$$

Dans le cas de l'atome de lithium et des systèmes à trois électrons, I_{24} n'intervient pas et dans I_{23} seules les intégrales J et K_1 ne sont pas nulles. Les calculs effectués pour l'atome de lithium en choisissant comme fonctions monoélectroniques des fonctions de Morse [3] ont donné : $-\sqrt{I_2} = -15{,}067\, W_H$ et $I_1 = -14{,}843\, W_H$, la valeur expérimentale étant $-14{,}96\, W_H$ (W_H, énergie de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental).

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) F. COMBET FARNOUX et G. ALLARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 999.

(2) J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 1293.

(3) P. MORSE, L. A. YOUNG et E. HAURWITZ, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 948.

THERMOCINÉTIQUE. — *Détermination expérimentale rapide des propriétés thermiques d'un solide électroconducteur.* Note (*) de MM. **Roger Barriol** et **Jean Gosse**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Diverses expériences de convection naturelle ou forcée faites avec des fils fins chauffés montrent (¹) que si le mouvement du fluide environnant est assez lent pour qu'il ne s'établisse pas un régime d'écoulement avec couche-limite, le coefficient de passage de la chaleur dans le fluide est égal à la somme du terme de conduction pure et d'un terme de trouble convectif (selon une dénomination due à P. Vernotte). Un montage particulièrement intéressant est celui d'un fil tendu dans l'axe d'un cylindre vertical : Peterson, Madden, Piret (²) ont constaté que le coefficient de convection forcée reste constant et égal au terme de conduction pure (jusqu'à des nombres de Reynolds (rapportés au diamètre du tube) égaux à 100 et pour un écart de température entre fil et tube voisin de 100°C. Dans ce cas, le terme de trouble convectif est nul, car en chaque point du fluide, le vecteur vitesse est normal au gradient de température.

A partir de cela nous avons imaginé une méthode de détermination des caractéristiques thermiques, conductivité λ et chaleur volumique c, d'un fil dont la résistance électrique est fonction de la température. Placé dans l'axe d'un tube vertical isotherme, ce fil est très faiblement chauffé par un courant électrique de façon qu'on puisse considérer λ et c comme constants. Le coefficient de passage de la chaleur dans le fluide est calculable à partir des diamètres d, D du fil, du tube et de la conductivité thermique λ' du fluide : $h = 2\lambda'/[d\mathrm{L}_n(\mathrm{D}/d)]$. On réalisera donc des mesures relatives, mais ceci est sans grand inconvénient car, à l'heure actuelle, les valeurs des conductivités de nombreux gaz ou liquides sont connues avec précision pour un large domaine de température.

L'équilibre thermique d'un élément du fil s'exprime par l'équation

$$s\lambda\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} - ph\theta + \frac{\rho_0 \mathrm{I}^2}{s}(1+\beta\theta) - sc\frac{\partial\theta}{\partial t} = 0, \tag{1}$$

avec

θ, différence entre la température locale du fil et celle du tube;
s et p, section et périmètre du fil;
ρ_0, résistivité électrique du fil à la température ambiante;
β, coefficient de température de cette résistivité, l'origine des abscisses x prise au milieu du fil.

1. *Détermination de la conductivité thermique.* — L'intégration de (1) lorsque $\partial\theta/\partial t = 0$ conduit à une solution $\theta(x)$ à partir de laquelle il est

possible d'évaluer l'accroissement de résistance du fil de longueur $2l$, lorsque le courant le traversant est égal à I :

$$(2) \qquad R - R_0 = \frac{\rho_0^2 \beta I^2}{s^2 ph}\left[2l - \frac{2 \operatorname{th} rl}{r}\right],$$

avec $r^2 = (ph/s\lambda)[1 - (\rho_0 \beta I^2/sph)]$ et R_0 résistance électrique sans échauffement.

Dans le terme r^2, le groupement $\rho_0 \beta I^2/sph$ prend des valeurs telles qu'il puisse être négligé devant l'unité.

Expérimentalement on prend dans un même échantillon deux fils *courts* de même diamètre mais de longueurs différentes. Ils sont placés en série dans l'axe d'un tube (même coefficient h), on détermine, par la méthode potentiométrique $(R - R_0)_1$ et $(R - R_0)_2$ (dans cette mesure sont éliminés les effets d'une résistance de contact qui pourrait exister) et l'on atteint la valeur de r donc de λ sans avoir eu besoin de connaître ni β ni I.

Dans le cas de fils de nickel de longueurs $2l_1 = 1{,}236$ cm, $2l_2 = 3{,}927$ cm et de diamètre 0,104 mm, les intensités variant de 0,015 à 0,17 A (h est encore inchangé pour $I = 0{,}3$ A) on obtient $\lambda = 57{,}8\ \mathrm{W.m^{-1}.^{o}C^{-1}}$ à la température ambiante. Les mesures ont été répétées pour des fils de platine $2l_1 = 2{,}652$ cm, $2l_2 = 9{,}576$ cm et $d = 0{,}308$ mm; la valeur de λ est trouvée égale à $68{,}5\ \mathrm{W.m^{-1}.^{o}C^{-1}}$.

2. *Détermination de la chaleur spécifique.* — Toujours à partir de l'équation (1), il est possible d'obtenir dans l'hypothèse d'un fil long ($\operatorname{th} rl = 1$), l'expression de $(R - R_0)$ en fonction du temps quand l'intensité du courant traversant le fil passe de zéro à I suivant une fonction échelon :

$$(3) \qquad R - R_0 = \frac{2l\beta\rho_0^2 I^2}{s^2 ph}\left\{\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) + \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{\lambda}{\pi c}}\left[4e^{-\frac{t}{\tau}}\sqrt{t} - 4\sqrt{\tau}\operatorname{erf}\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\right\},$$

avec

$$\tau = \frac{sc}{ph}\left[1 - \frac{\rho_0 \beta I^2}{sph}\right]^{-1}.$$

On trouve dans cette équation deux termes caractéristiques : le premier en $(1 - e^{-t/\tau})$ est spécifique d'un fil infini, tandis que le second groupement en $\sqrt{\lambda}$ est spécifique de la diffusion thermique vers les extrémités. Le deuxième terme peut être aisément rendu négligeable devant l'autre en choisissant un fil suffisamment long.

Expérimentalement, nous avons exploité cette remarque dans le cas du nickel ($d = 0{,}104$ mm, $2l = 20$ cm). Le fil placé dans l'axe d'un cylindre constitue l'un des bras d'un pont de Wheatstone, le courant varie brusquement de 0 à 0,15 A. La valeur de c se déduit de l'examen de la courbe exponentielle $(R - R_0)$, t donnée par un oscillographe branché sur la diagonale du pont ne contenant pas le générateur. A 19°C la constante

de temps obtenue est de 0,98 s, ce qui conduit à $c = 4,11$ J.cm^{-3}.°C. Notons encore ici qu'il n'est pas nécessaire de connaître ni β ni I pour déterminer la constante de temps qui se déduit des rapports des ordonnées de l'exponentielle pour des intervalles de temps réguliers.

3. *Conclusions.* — Les valeurs de λ et c mesurées dans nos essais sont en accord avec celles qui sont données dans les tables récentes, ce qui vérifie la validité de la méthode. L'hypothèse selon laquelle le coefficient h se réduit au terme de conduction pure dans le fluide est d'ailleurs justifiable par une expérience annexe : pour un fil très long, la variation de $R - R_0$ en fonction de I^2 (2) est parfaitement rectiligne tant que cette variable reste petite.

Puisque l'échauffement du fil est très faible, on mesure bien les caractéristiques thermiques à une température donnée, ceci sans grande difficulté à la différence des méthodes usuelles dans lesquelles il faut effectuer une détermination précise des températures qui interviennent dans le dépouillement des expériences. Un autre avantage est que, du fait de la faible masse des échantillons, les équilibres thermiques sont très rapides (environ 5 s). Enfin les dispositifs expérimentaux sont compacts, ce qui permet d'opérer aisément aux basses comme aux hautes températures.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) J. Gosse, *Journée de la transmission de la chaleur*, juin 1961, Paris (sous presse).

(2) Peterson, Madden et Piret, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 2038.

(Faculté des Sciences, Nancy.)

DÉTONATIONS. — *L'effet des parois sur les détonations et les phénomènes vibratoires dans les mélanges propane-oxygène-azote.* Note (*) de MM. **Christian Brochet** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Poursuivant nos observations sur la détonation dans les mélanges $C_3H_8 + 5O_2 + ZN_2$ contenus dans des tubes, à la pression de 1 atm et à la température de 290°K [(1), (2)], nous avons cherché à préciser, d'une part l'évolution des phénomènes vibratoires en fonction de la concentration en azote et, d'autre part, l'action de l'état de surface des parois.

Les détails du montage ainsi que les techniques expérimentales ont été déjà décrites (2), cependant que les fréquences des phénomènes vibratoires mis en évidence sur les enregistrements chronostriographiques ont été mesurées à ± 10 % près au moyen d'un microphotomètre Angelé.

Une première série d'expériences a été effectuée dans le tube (2R = 20 mm) « lisse », c'est-à-dire dont l'état de surface intérieure ne présentait aucune particularité; dans une deuxième série, cet état de surface a été modifié en disposant contre les parois, comme l'avaient déjà fait Shelkine (3), Guenoche et Laffitte (4), un fil métallique (diamètre : 1,5 mm) enroulé en spirale de 3 mm de pas.

1. Les enregistrements tels que ceux de la figure 1 obtenus au cours de la première série d'expériences ont montré que :

1° Pour un Z donné les stries horizontales caractéristiques du phénomène vibratoire transversal (5), situées immédiatement derrière le front de détonation possèdent [comme cela a été déjà noté (6)] une fréquence dominante f plus ou moins bien établie. Cette dernière décroît lorsque Z croît : $f \sim 1{,}2$ Mc/s pour Z = 0; $f \sim 0{,}24$ Mc/s pour Z = 6; $f \sim 31$ kc/s pour Z = 16.

2° Le mouvement vibratoire persiste dans les gaz brûlés d'autant plus longtemps que la fréquence dominante est plus basse. Les vibrations de fréquence fondamentale f_f commencent à apparaître pour $Z \sim 10$, et ne se manifestent d'abord que dans les gaz brûlés assez loin du front; elles ne s'en rapprochent progressivement que lorsque Z tend vers 14-16, et les enregistrements ont alors l'aspect caractéristique de la détonation hélicoïdale.

Confrontant ces résultats avec ceux obtenus précédemment (1) nous avons constaté qu'il existe un parallélisme entre la variation en fonction de Z de la fréquence dominante et celle de la dispersion des célérités mesurées dans le tube 2 R = 20 mm. L'existence de phénomènes vibratoires témoignant d'une certaine instabilité de la détonation, la dispersion apparaît donc comme pouvant être liée à cette instabilité. De ce fait, les détonations que nous avions auparavant considérées comme « stables » parce que la dispersion des célérités observées était du même ordre de

grandeur que la précision de nos mesures ($\pm$ 0,2 %) ne peuvent être considérées en toute rigueur comme telles, en raison de l'existence de phénomènes vibratoires de très haute fréquence (1 Mc/s).

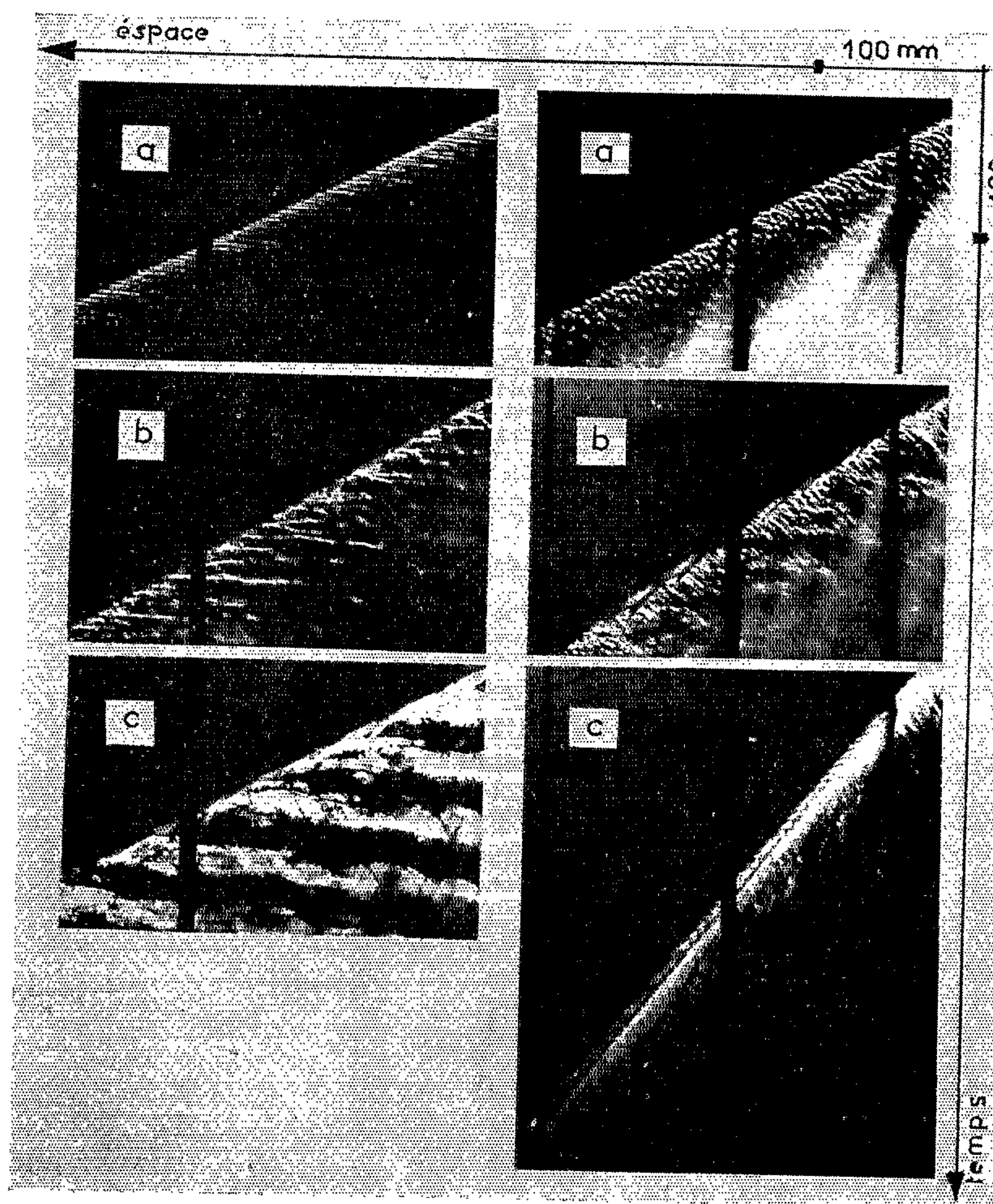


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Détonations dans un tube « lisse ».
(*a*) Z = 3, $f \sim$ 0,53 Mc/s; (*b*) Z = 10, $f \sim$ 0,12 Mc/s; (*c*) Z = 16, $f_f \simeq$ 31 kc/s.
Fig. 2. — Détonations dans un tube muni d'une spirale.
(*a*) Z = 3; (*b*) Z = 8; (*c*) Z = 16.

2. Les enregistrements tels que ceux de la figure 2 montrent que :

1° pour Z < 10 la présence de la spirale entraîne une perturbation notable de la fréquence des stries et une diminution de 10 à 20 % de la célérité de propagation;

2° pour Z $\geq$ 10, c'est-à-dire lorsque dans le tube « lisse » les phénomènes vibratoires ont une fréquence dominante voisine de f_f = 31 kc/s, les fronts de choc et de combustion sont nettement séparés, les célérités D_c

et D_f de ces deux ondes étant cependant égales et inférieures de 40 à 50 % à la célérité mesurée dans le tube « lisse ».

La distance moyenne l entre l'onde de choc et la flamme augmente avec Z ($l \sim 0{,}5$ R pour Z = 10 et $l \sim$ R pour Z = 16). On notera que cette détonation dissociée diffère cependant de celle observée dans le tube « lisse » ([2]), les deux ondes se propageant, du fait de la présence des spires, avec une célérité sensiblement constante. Ces spires stabilisent l'ensemble, car nous avons observé en disposant un élément (3 à 5 cm de long) de spirale dans le tube de détonation où se propageait une détonation dissociée que l'onde de choc était décélérée et la flamme accélérée.

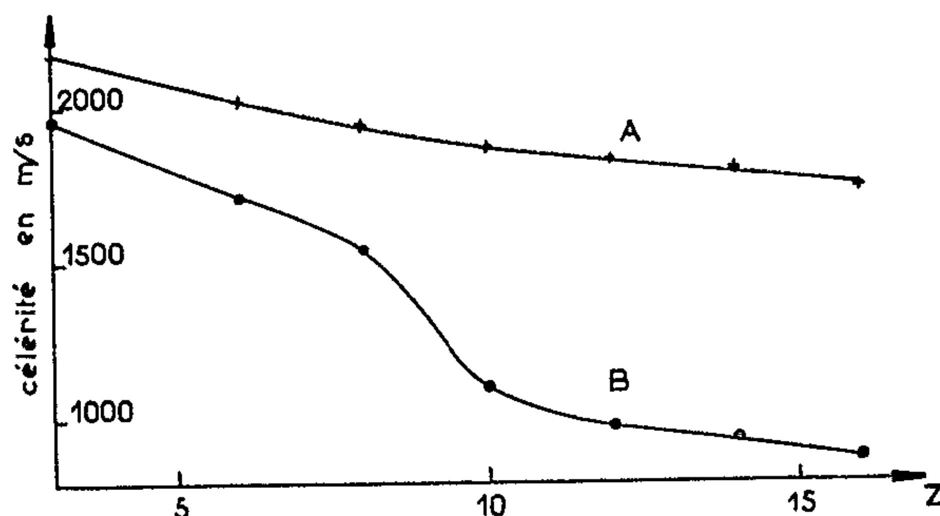


Fig. 3.

En traçant (*fig.* 3) les variations de la célérité en fonction de Z dans le tube « lisse » (courbe A) et muni d'une spirale (courbe B), nous avons constaté que la courbe B présentait un point d'inflexion pour Z $\sim$ 9 à 10, c'est-à-dire lorsque, sur les enregistrements correspondants, la séparation de l'onde de choc et de la flamme devient perceptible. Étant donné que cette séparation correspond à une diminution assez brutale de la célérité, l'hypothèse émise par Guenoche ([4]) selon laquelle cette diminution est liée à la plus ou moins grande stabilité de l'onde, se trouve être confirmée.

De l'ensemble de ces constatations on peut conclure que l'amplitude de l'instabilité intrinsèque de la détonation dépend de l'état de surface des parois.

(*) Séance du 28 mai 1962.

([1]) C. Brochet, J. Brossard et N. Manson, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3949.

([2]) C. Brochet et N. Manson, *Ondes explosives et détonations instables dans les mélanges propane-oxygène-azote* (*Colloque international du C. N. R. S.*, août-septembre 1961).

([3]) K. I. Schelkine, *Acta Phys. U. R. S. S.*, 20, 1945, p. 303.

([4]) M. Guenoche et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1224; M. Guenoche, *Recherches sur la déflagration et la détonation de quelques mélanges gazeux* (*Thèse*, Paris, 1948).

([5]) N. Manson, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 46.

([6]) D. H. Edwards et T. G. Jones, *Brit. J. Appl. Phys.*, 11, 1960, p. 190-194.

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Contribution à l'étude du transducteur magnétique à aimantation contrainte, autosaturé, alimenté par une source d'impulsions alternatives.* Note (*) de M. **Christian Maizières**, transmise par M. Louis Néel.

Un transducteur à aimantation contrainte, dont l'enroulement de travail est alimenté par un générateur d'impulsions rectangulaires alternatives d'impédance interne variant discontinument au cours de la période, fournit un courant moyen proportionnel à son courant de commande.

Le générateur G d'impulsions alternatives de tension (*fig.* 1) décrit dans une Note précédente ([1]), alimente une résistance R en série avec l'enroulement de n spires d'une inductance saturable L de résistance négligeable. La caractéristique de magnétisme idéalisée se réduit à trois segments rectilignes, l'un porté par l'axe des flux entre les points d'ordonnée $+\Phi_s$ et $-\Phi_s$, chacun des autres issu d'un des points précédents et de pente nulle. L'enroulement de n_0 spires est parcouru par un courant continu réglable i_0 (aimantation contrainte).

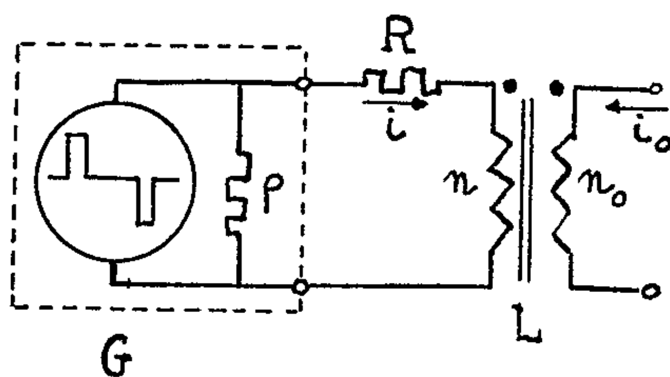


Fig. 1.

L'impédance interne de G, supposée négligeable pendant les impulsions d'amplitude U_m et de durée θ (*fig.* 2 *a*), est égale à ρ pendant le reste de la période T.

Le circuit RL est régi respectivement, pendant et entre les impulsions, par les équations

$$\mathrm{R}i + n\frac{d\varphi}{dt} = \pm \mathrm{U}_m, \tag{1}$$

$$(\mathrm{R}+\rho)\,i + n\frac{d\varphi}{dt} = 0 \tag{2}$$

qui donnent en *régime saturé* : $i = \pm(\mathrm{U}_m/\mathrm{R})$ et $i = 0$, en *régime non saturé :*

$$n\frac{d\varphi}{dt} = \pm \mathrm{U}_m + \mathrm{R}\frac{n_0}{n}i_0 \tag{1'}$$

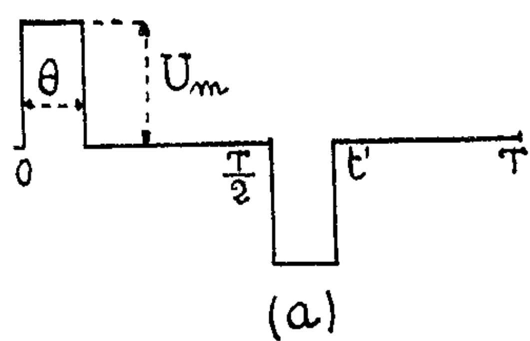
et

$$n\frac{d\varphi}{dt} = (\mathrm{R}+\rho)\frac{n_0}{n}i_0; \tag{2'}$$

d'où les lois linéaires, pendant et entre les impulsions :

$$\varphi = \frac{1}{n}\left(\pm \mathrm{U}_m + \mathrm{R}\frac{n_0}{n}i_0\right)t + \mathrm{Cte}, \tag{1''}$$

$$\varphi = \frac{1}{n}(\mathrm{R}+\rho)\frac{n_0}{n}i_0 t + \mathrm{Cte}. \tag{2''}$$



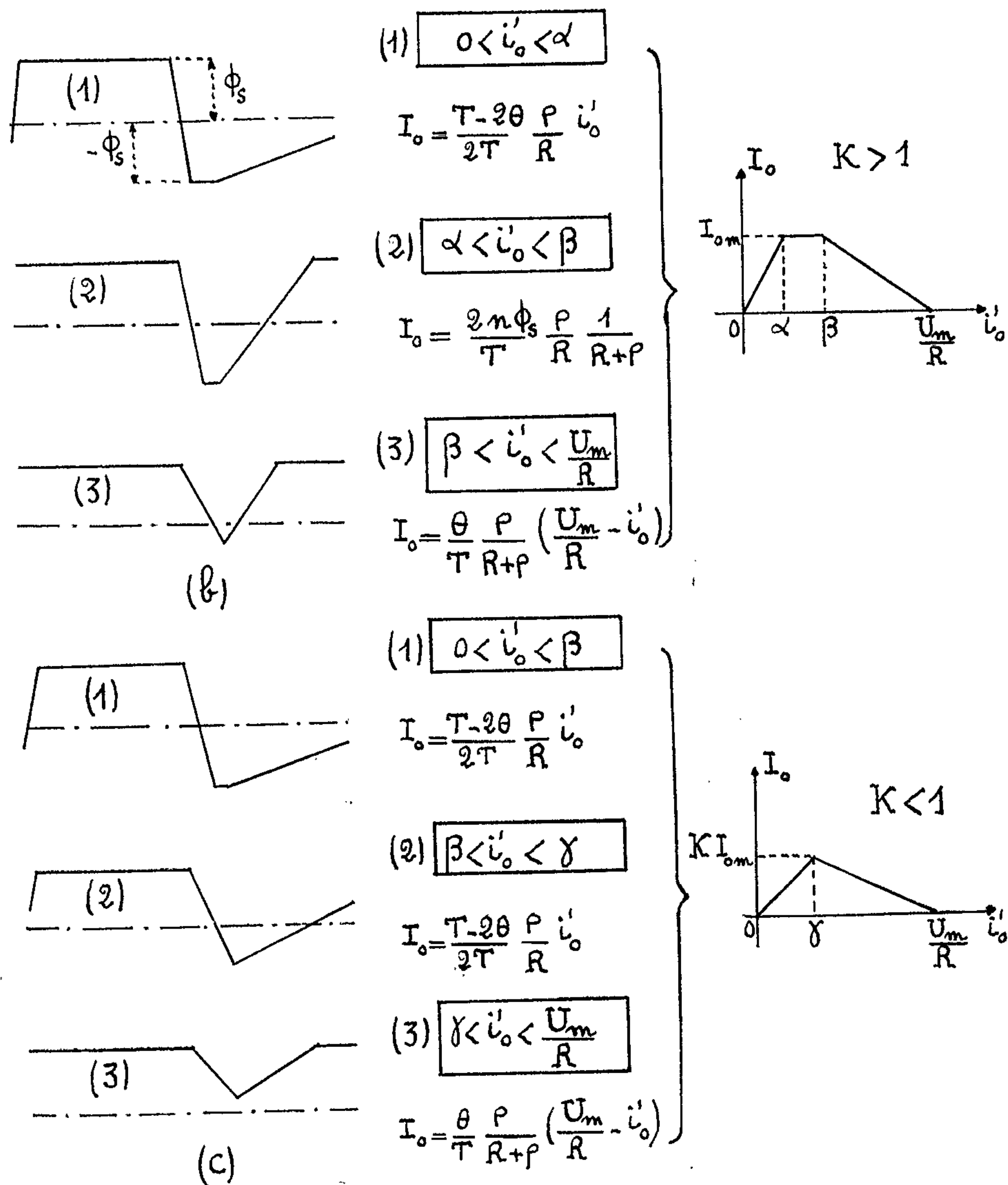


Fig. 2.

Il est suffisant de considérer les valeurs positives de $i'_0 = (n_0/n)\, i_0$ ce qui conduit à deux cas ([2]) dans l'évolution des courbes $\varphi(t)$ lorsque i_0 croît (*fig.* 2 *b* et 2 *c*). Les courbes 1 et 3 de ces figures présentent respectivement la même forme d'onde; par contre, si l'on désigne par Φ et Φ' les valeurs atteintes par φ respectivement aux instants $t = 0$ (début de l'impulsion positive) et $t' = (T/2) + \theta$, on a pour la courbe 2 soit : $\Phi = \Phi_s$ et $\Phi' = -\Phi_s$ (*fig.* 2 *b*), soit $\Phi < \Phi_s$ et $\Phi' > -\Phi_s$ (*fig.* 2 *c*).

L'évolution du flux dans chacun des deux cas dépend essentiellement des valeurs relatives des quantités

$$\alpha = \frac{4n\Phi_s}{(R+\rho)(T-2\theta)} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{R}\left(U_m - \frac{2n\Phi_s}{\theta}\right).$$

Les courbes des figures 2 *b* et 2 *c* sont obtenues respectivement lorsque

$$K = \frac{U_m\theta}{2n\Phi_s}\,\frac{1+\frac{\rho}{R}}{\frac{T}{T-2\theta}+\frac{\rho}{R}}$$

est supérieur ou inférieur à l'unité.

La figure 3 donne en fonction de i'_0 les variations du courant moyen I_0 dans la résistance R. Tant que i'_0 est inférieur à α ou $\gamma = 2U_m\,\theta/[(R+\rho)\,T - 2\rho\theta]$, le gain $G = I_0/i_0 = [(T-2\theta)/2T]\,(\rho/R)\,(n_0/n)$ est constant, et I_0 est réglable dans le premier cas jusqu'à sa valeur maximale $I_{0m} = (2n\Phi_s/T)\,(\rho/R)\,[1/(R+\rho)]$, dans le second jusqu'à $KI_{0m} < I_{0m}$. Les caractéristiques $I_0\,(i'_0)$ sont d'ailleurs entièrement définies à partir des quatre grandeurs : K, G, I_{0m} et U_m/R car

$$\alpha = \frac{I_{0m}}{G}, \qquad \beta = \gamma = K\frac{I_{0m}}{G}.$$

Bien que ce transducteur dénué de redresseurs soit alimenté sous tension alternative, la valeur moyenne du courant dans la résistance de charge n'est pas nulle; ce résultat est dû au fait que l'impédance interne du générateur présente deux valeurs distinctes au cours de la période.

(*) Séance du 28 mai 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 701.

([2]) Nous supposons que les valeurs $\pm\Phi_s$ seraient atteintes pour $i_0 = 0$, ce qui entraîne $U_m\theta > 2n\Phi_s$.

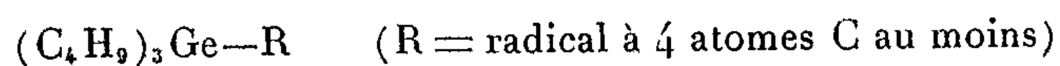
(*Institut Électromécanique, Lille.*)

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Contribution à l'étude magnétooptique des tétraalcoylgermanes insaturés.* Note de MM. **Jean-François Labarre** et **Pierre Mazerolles**, présentée par M. Paul Pascal.

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement magnétooptique d'un certain nombre de dérivés tétraalcoylés du germanium, dans le but essentiel de voir si la systématique de rotations magnétiques de liaisons récemment proposée par Gallais et coll. en série aliphatique [(1), (2)] peut leur être appliquée.

La synthèse des échantillons étudiés ayant été longuement décrite par ailleurs [(3), (4), (5)], nous nous bornons à indiquer ici les constantes physiques des échantillons sur lesquels nous avons effectué nos déterminations. Les rotations magnétiques moléculaires ont été mesurées dans la radiation jaune du mercure, soit $\lambda = 0,578\ \mu$; elles sont exprimées en millionièmes de radian (μr) et sont rapportées à la constante de Verdet de l'eau prise égale à $4,482\ \mu r$ pour $\lambda = 0,546\ \mu$ à $t = 20^{\circ}\mathrm{C}$.

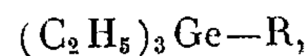
Nous avons rapproché dans le tableau I les rotations magnétiques moléculaires mesurées (A) de leurs valeurs théoriques (B) évaluées en utilisant les modules de liaisons σ et π proposés par Gallais et coll. (*loc. cit.*). Le module de la liaison (Ge/4 — C/4) d'autre part a été déduit des mesures effectuées par Lesbre, Mazerolles et Voigt (6) sur les tétraalcoylgermanes saturés symétriques : une difficulté à ce sujet s'est toutefois présentée en ce sens que ce dernier module n'acquiert sa valeur définitive qu'à partir du tétrabutylgermane, soit $101 \pm 1\ \mu r$. Ce n'est donc que pour les tétraalcoylgermanes insaturés du type



$$(C_4H_9)_3Ge—R \qquad (R = \text{radical à 4 atomes C au moins})$$

qu'il est absolument légitime d'adopter cette contribution de la liaison Ge.C pour le calcul de la grandeur (B). Faute de pouvoir faire mieux cependant, nous avons utilisé le même procédé de calcul pour les composés du type précédent dans lesquels le radical R renferme moins de quatre atomes de carbone.

Pour les germanes du type



$$(C_2H_5)_3Ge—R,$$

nous avons ici encore, faute de mieux, adopté pour les quatre liaisons Ge.C de ces composés la valeur de ρ (Ge/4 — C/4) déduite du tétraéthylgermane, soit $113\ \mu r$: en d'autres termes, nous avons conservé dans ce cas pour le calcul de (B) la contribution du squelette σ de $(C_2H_5)_4$ Ge. Ce procédé n'est naturellement pas exempt de toute critique, mais nous pensons

néanmoins que les résultats issus de ce travail permettent d'en apporter en quelque sorte la justification.

Enfin, nous avons conservé pour le tétraallylgermane la contribution du squelette σ du tétrapropylgermane, étant donné la parenté étroite qui unit ces deux composés.

Ceci étant, l'examen du tableau I nous montre qu'un accord satisfaisant s'établit entre les valeurs (A) et (B) de la rotation magnétique moléculaire de tous les composés *non conjugués* que nous avons étudiés (nos 1 à 13) : l'écart relatif entre ces deux ensembles de nombres est au plus égal à 0,7 %.

TABLEAU I.

N°.	Composé.	É(°C).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	(A).	(B).	(A)—(B) (%).
1.	$(C_2H_5)_3Ge—CH{=}CH_2$	$61/_{28}$	1,0048	1,4501	1 025	1 020	+0,5
2.	$(C_4H_9)_3Ge—CH{=}CH_2$	$109/_2$	0,9479	1,4598	1 530	1 523	+0,5
3.	$(C_4H_9)_3Ge—CH_2—CH{=}CH_2$	$117/_2$	0,9629	1,4664	1 601	1 596	+0,3
4.	$(CH_2{=}CH—CH_2)_4Ge$	$106/_{14}$	1,0094	1,5030	1 566	1 572	—0,4
5.	$(C_2H_5)_3Ge—CH_2—C{\equiv}C—CH_2—CH{=}CH_2$	$111/_{11}$	1,0295	1,4815	1 300	1 296	+0,3
6.	$(C_4H_9)_3Ge—C{\equiv}C—CH_2—CH{=}CH_2$	$95/_{0,2}$	0,9582	1,4723	1 776	1 781	—0,3
7.	$(C_2H_5)_3Ge—C{\equiv}CH$	$71/_{65}$	1,0241	1,4485	1 011	1 004	+0,7
8.	$(C_4H_9)_3Ge—C{\equiv}CH$	$106/_{2,5}$	0,9602	1,4681	1 500	1 507	—0,5
9.	$(C_2H_5)_3Ge—C{\equiv}C—CH_2OH$	$94/_3$	1,1172	1,4825	1 101	1 099	+0,2
10.	$(C_2H_5)_3Ge—C{\equiv}C—CHOH—C_3H_7$	$106/_1$	1,0355	1,4722	1 319	1 318	+0,1
11.	$(C_2H_5)_3Ge—C{\equiv}C—COH(CH_3)_2$	$80/_1$	1,0183	1,4686	1 263	1 261	+0,2
12.	$(C_4H_9)_3Ge—C{\equiv}C—C_3H_7$	$117/_{0,3}$	0,9425	1,4645	1 719	1 719	0
13.	$(C_4H_9)_3Ge—C{\equiv}C—C_4H_9$	$132/_{0,7}$	0,9381	1,4648	1 792	1 792	0
14.	$(C_2H_5)_3Ge—C{\equiv}C—C{\equiv}C—C_2H_5$	$118/_5$	1,0320	1,5116	1 426	1 349	–
					E = + 77 μr		

Dans le cas du composé n° 14 par contre, nous voyons que la présence du *système diynique conjugué* (—C≡C—C≡C—) se traduit par une exaltation de rotation magnétique E [E = (A) — (B)] de + 77 μr [(B) étant évaluée dans ce cas en faisant abstraction de la conjugaison]. Cette exaltation est identique à celle obtenue par l'un d'entre nous [7] dans le cas des composés diyniques conjugués aliphatiques, et ceci nous incite à penser que la présence d'un atome de germanium en α est sans influence sur la somme des indices de valence libre d'un système diynique conjugué [8].

En conclusion, il semble donc que la proximité immédiate d'un atome de germanium et d'un système d'électrons π n'entraîne aucune particularité du point de vue de l'effet Faraday : il y a là une différence avec les résultats obtenus en spectrographie infrarouge par Mme Mathis-Noël, Mazerolles et Mathis [9] quant à l'influence de la présence d'un atome de germanium en α ou en β d'une liaison multiple sur la position des fréquences ν (C=C) et ν (C≡C). Nous pouvons d'ailleurs rapprocher cette constatation de celle que l'un d'entre nous a déjà pu faire dans le cas des alcools et glycols acétyléniques [10].

([1]) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.
([2]) F. Gallais, D. Voigt et J. F. Labarre, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2157.
([3]) P. Mazerolles, *Thèse*, Toulouse, 1959, p. 22 et 25.
([4]) P. Mazerolles, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2041.
([5]) P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 856.
([6]) M. Lesbre, P. Mazerolles et D. Voigt, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 622.
([7]) J.-F. Labarre et F. Gallais, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1935.
([8]) F. Gallais et J.-F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 299.
([9]) Mme R. Mathis-Noël, P. Mazerolles et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1955.
([10]) Mme P. Castan et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 875.

(*Laboratoires de Chimie générale et minérale* et *Laboratoire des Organo-Métalliques*, 38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'absorption dans l'ultraviolet de nitroalcènes conjugués.* Note (*) de MM. **Maurice Montagné** et **Paul Arnaud**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'absorption dans l'ultraviolet de nitroalcènes de la forme $RR'C=CH-NO_2$ a été étudiée. Les résultats sont comparés à ceux de la littérature qu'ils complètent et modifient sur certains points. Ils sont également rapprochés de ceux qui concernent des cétones de structure analogue précédemment examinées par les auteurs.

Pour déterminer le degré de généralité de particularités constatées au sujet de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ de certaines cétones éthyléniques conjuguées [1], nous avons examiné le cas d'autres systèmes conjugués, et entre autres celui du chromophore $-C=C-NO_2$ dans des nitroalcènes β, β-disubstitués.

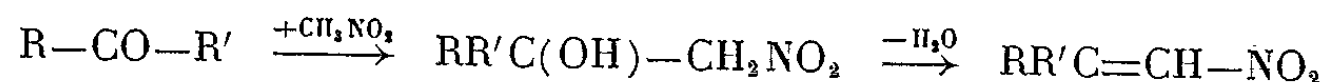
La seule étude antérieure systématique sur le spectre ultraviolet des nitroalcènes est celle de Braude et coll. [2] : ces composés présentent une bande $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 225 et 250 mμ, avec un ε_{max} compris entre 3 300 et 8 600, mais ne possèdent pas de bande $p \rightarrow \pi^*$ comparable à celle des cétones conjuguées vers 310-320 mμ [une hypothèse a été faite sur le niveau respectif des orbitales π^* dans ces deux familles de composés pour expliquer cette absence [3]]; enfin, Braude a observé, pour les solutions dans l'alcool, un dédoublement du maximum d'absorption, qu'il attribue à une ébauche de structure fine vibrationnelle.

Nous avons préparé les quatre composés suivants, de la forme $RR'C=CH-NO_2$:

	R.	R'.	É (°c/mm).	n_D^{20}.
Nitro-1 méthyl-2 propène-1 (I)	Me	Me	72/25	1,471 3
Nitro-1 méthyl-2 pentène-1 (II)	Pr	Me	94/10	1,470 5
Nitro-1 triméthyl-2.4.4 pentène-1 (III) ...	néoPent	Me	48/ 0,5	1,474 5
Nitro-1 diméthyl-4.4 néopentyl-2 pentène-1 (IV)	néoPent	néoPent	66/ 0,5 (F 59°,5)	1,454 5 (65°)

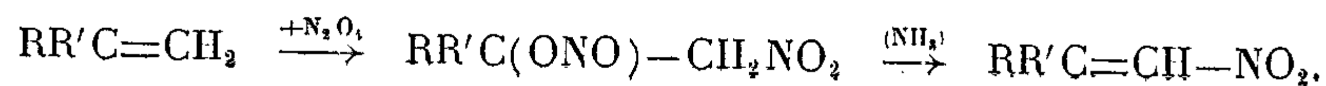
A notre connaissance, les composés (II) et (IV) n'avaient jamais été préparés.

(I) et (II) ont été obtenus selon le schéma suivant :



La condensation initiale s'effectue en présence de méthylate de sodium pour (I) [4] et d'un échangeur d'ions pour (II) [5]; l'alcool tertiaire est déshydraté par pyrolyse de son acétate [4].

(III) et (IV) ont été préparés par un autre schéma [[6], [7]] :



La structure des nitroalcènes nouveaux a été confirmée par leur coupure au moyen d'un oxydant et identification de la cétone saturée formée. Les spectres infrarouges sont en accord avec les observations de Brown ([8]). Les détails purement expérimentaux seront précisés par ailleurs.

Ces diverses préparations livrent toujours un mélange des deux formes conjuguée (environ 80 %) et non conjuguée (environ 20 %), qui ont été séparées par distillation.

Spectres obtenus avec un spectrophotomètre Beckman DK-1.
(Largeur effective de bande : 0,2 mμ.)

	Alcool			Hexane		
	λ_{max}(mμ).	ε_{max}.	ΔE(kcal).	λ_{max}(mμ).	ε_{max}.	ΔE(kcal).
(I)	252,0	8 100	113,5	241,0	9 000	118,6
(II)	254,5	7 760	112,3	243,5	8 300	117,4
(III)	258,5	8 300	110,6	248,5	8 900	115,1
(IV)	265,5	6 700	107,7	256,5	7 500	111,5

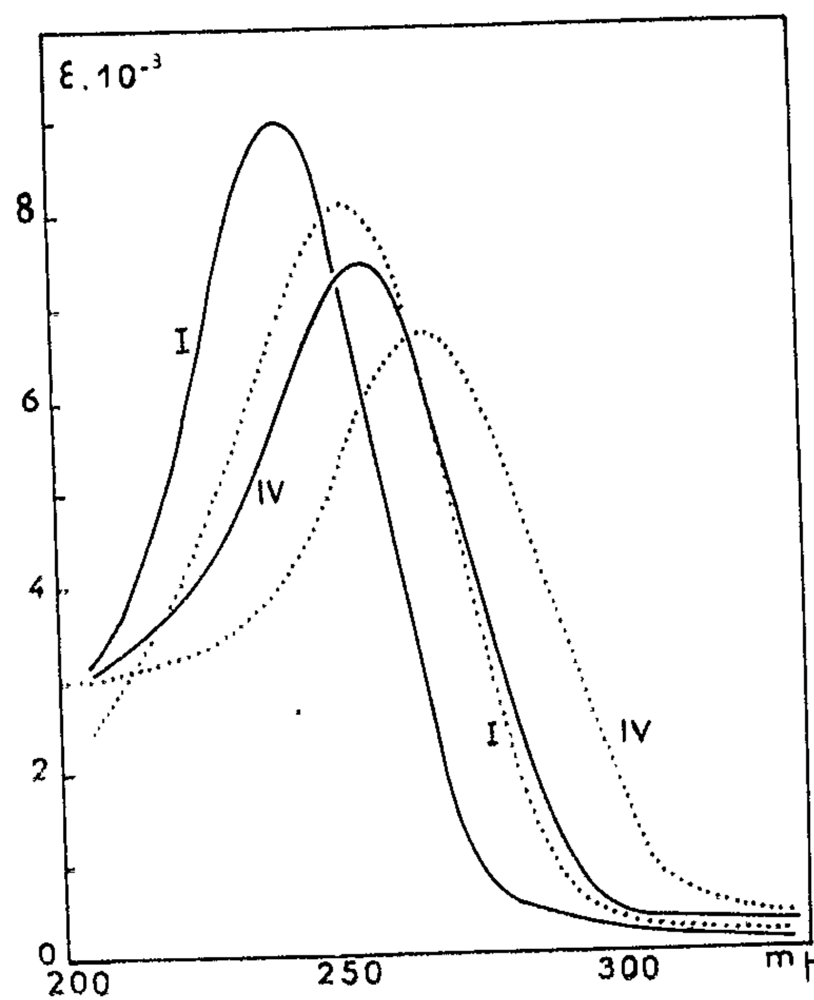


Fig. 1.

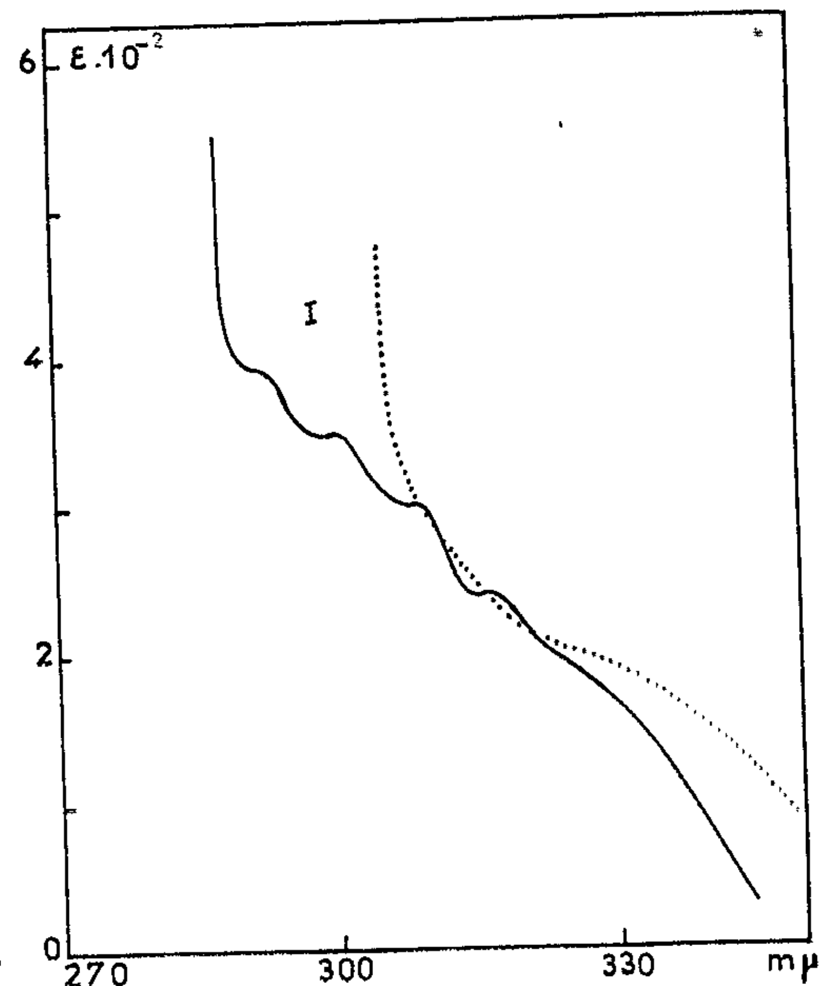


Fig. 2.

Spectre des composés (I) et (IV), dans l'éthanol (···) et dans l'hexane (—).

Comme dans le cas des cétones non saturées précédemment examinées, on trouve ici un déplacement bathochrome extrêmement net en fonction de la ramification des radicaux R et R′ et, à cet égard, une influence particulièrement grande du groupe néopentyle, additive en fonction du nombre de ces groupes en position β. La différence dans les énergies de transition, $\Delta E_{Me}(I) - \Delta E_{néoPent}(III)$, est du même ordre que dans les cétones conjuguées; il ne semble donc pas que le caractère plus ou moins fortement « demandeur » du chromophore joue un rôle dans ces effets,

comme on l'a parfois supposé en série aromatique, par comparaison d'acétophénones et nitrobenzènes diversement substitués.

Malgré une très bonne résolution, nous n'avons pas retrouvé le dédoublement de la bande, signalé par Braude (*fig.* 1). Il est permis de supposer que la seconde bande était due à un autre composé qui, dans l'hexane absorbe sensiblement à la même longueur d'onde que le nitroalcène, mais, dans l'alcool, subit un déplacement bathochrome différent de celui du nitroalcène.

Par contre, enfin, nous pensons avoir mis en évidence la bande $p \to \pi^*$ dont l'absence avait jusqu'ici été admise. Il s'agit d'une bande très faible (ε d'environ 20), dans une région où la fin de la bande $\pi \to \pi^*$ apporte encore une absorption importante (ε d'environ 200). Dans l'alcool cette bande apparaît vers 330 mμ, et tend à se fondre dans l'absorption générale lorsque la masse moléculaire augmente. Dans l'hexane, il apparaît en outre plusieurs autres bandes, également très faibles, entre 290 et 330 mμ, qui s'estompent en passant de I à IV (*fig.* 2).

(1) P. ARNAUD et M. MONTAGNÉ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 998.
(2) E. A. BRAUDE, E. R. H. JONES et G. G. ROSE, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1104.
(3) F. A. MATSEN, *Technique of Organic Chemistry*, IX, p. 666, Weissberger.
(4) H. SCHECHTER et J. SHEPHERD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3617.
(5) M. ASTLE et F. ABBOTT, *J. Org. Chem.* 1956, p. 1228.
(6) H. BALDOCK, N. LEVY et C. W. SCAIFE, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2627.
(7) N. LEVY et C. W. SCAIFE, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 1093 et 1948, p. 52.
(8) J. F. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6341.

(*Faculté des Sciences de Grenoble, Laboratoire de Chimie organique, rue François Raoult.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la polarisation de la lumière émise par le sulfure de cadmium soumis à un bombardement cathodique.* Note (*) de MM. **François Bombré** et **François Gans**, transmise par M. Jean Lecomte.

Sous le bombardement cathodique, un cristal de sulfure de cadmium pur, à la température de l'air liquide, émet du bleu et du vert. L'émission bleue se compose de plusieurs bandes nettement polarisées.

Deux Notes publiées précédemment [(1), (2)] décrivent un dispositif d'étude de cristaux soumis à l'action d'un bombardement cathodique, et les effets observés lorsque la substance bombardée est du sulfure de cadmium.

Nous pouvions constater que la longueur d'onde du rayonnement observé dans de telles conditions, est très voisine de la longueur d'onde fixant la « frontière d'absorption » du sulfure de cadmium, et que cette coïncidence se poursuit, lorsque, la température du cristal variant, la frontière d'absorption se déplace dans le spectre.

Toutes ces remarques nous ont amenés à penser que le phénomène observé pouvait être dû à une transition « bande à bande » ou, autrement dit, que l'émission de lumière était liée au retour d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence.

Il est évidemment tentant d'expliquer ces effets par un mécanisme aussi simple. D'autres hypothèses ont cependant été proposées, et notamment celles qui envisagent des transitions entre un niveau situé *très près* de la bande de conduction [(3), (4)] et le sommet de la bande de valence. Il est à remarquer en effet que la transition directe, compte tenu de la structure de la bande de conduction [(5), (6)], se trouve interdite par les règles de sélection, mais que cette interdiction n'apparaît pas rigoureuse, surtout dans un milieu aussi perturbé mécaniquement.

Nous avons cherché à étudier plus en détail le spectre de la lumière émise à la température de l'air liquide, en vue de le comparer avec les spectres d'absorption, qui ont fait l'objet de recherches nombreuses et approfondies.

Pour effectuer cette étude nous avons mis au point un cryostat démontable, directement adaptable sur le canon à électrons, constitué essentiellement par un vase Dewar en verre pyrex. La partie intérieure peut être démontée, ce qui permet de remplacer les spécimens à étudier; elle comprend : le porte-échantillon, en cuivre rouge, soudé à un tube de pyrex par une suite d'intermédiaires convenables. L'autre partie du Dewar est pourvue d'une fenêtre optique plane à travers laquelle les échantillons bombardés sont examinés. Deux rodages coniques permettent d'introduire

le canon à électrons et de relier l'anode au pôle positif de la haute tension (*fig.* 1).

Les expériences sont effectuées sur des monocristaux de sulfure de cadmium pur de quelques millimètres d'épaisseur, la surface bombardée étant parallèle à l'axe sénaire du cristal. Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

Courant de bombardement compris entre 1 et 30 μA;

Tension d'anode fixée à 20 kV.

Pour des courants très faibles, de l'ordre de quelques microampères, certains échantillons paraissent franchement bleus, d'autres verts. Lorsque le courant de bombardement augmente, les échantillons qui paraissaient bleus restent bleus, tandis que les verts virent progressivement au bleu.

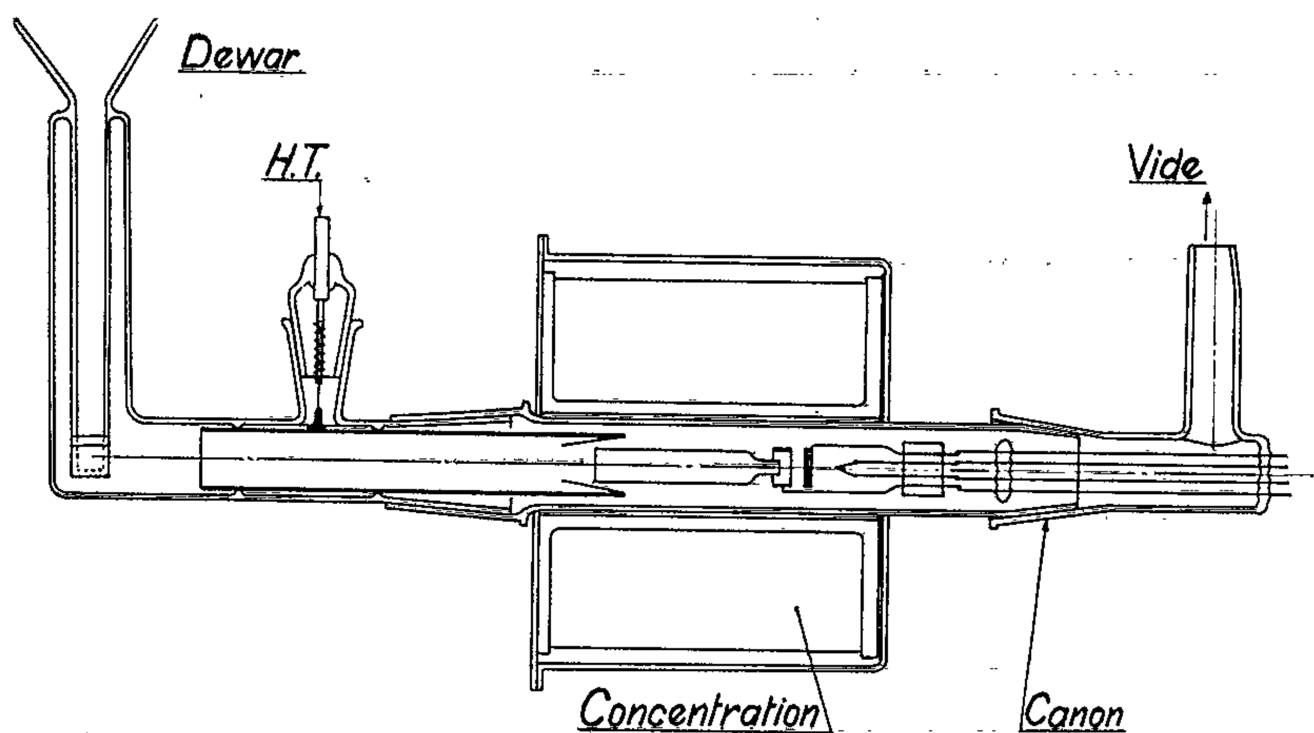


Fig. 1.

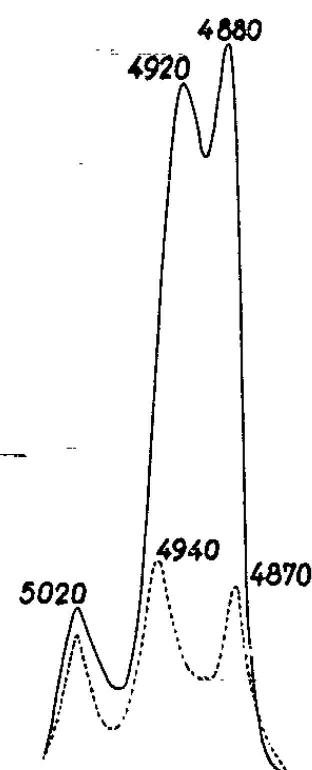


Fig. 2.

La lumière des échantillons les plus bleus, observés à travers un analyseur, se montre nettement polarisée. Cette polarisation reste cependant incomplète.

Nous avons entrepris l'examen de la lumière émise à l'aide d'un spectrographe constitué par le monochromateur d'un appareil Beckman IR 2, muni d'une optique de verre, et où un photomultiplicateur remplace le récepteur thermoélectrique.

On constate l'existence de deux plages : l'une bleue, comprise entre 4 800 et 5 050 Å, l'autre verte, voisine de 5 100 Å. Le rapport des intensités respectives de ces plages, bleue et verte, varie suivant l'échantillon étudié, mais croît toujours lorsque le courant croît, ce qui explique les phénomènes constatés par observation visuelle.

L'émission verte a déjà été étudiée par de nombreux chercheurs. Ceux-ci l'ont expliquée en l'attribuant à des transitions se produisant par l'intermédiaire de niveaux d'impuretés, probablement du soufre interstitiel.

Nous avons laissé de côté cette émission verte et porté notre attention sur la bleue.

Cette dernière se décompose en trois bandes, assez larges, avec des maximums respectivement à 4 880, 4 920 et 5 020 Å.

Si, entre la source et le spectrographe, on interpose un analyseur, de façon telle que le plan de polarisation de la lumière qu'il transmet soit parallèle à l'axe sénaire du cristal, on constate que l'aspect général des bandes n'est pas modifié sensiblement.

Lorsque, au contraire, le plan de polarisation de la lumière transmise est perpendiculaire à l'axe sénaire, on voit que les bandes à 4 880 et 4 920 Å disparaissent pour faire place à deux autres, situées à 4 870 et 4 940 Å, d'intensités beaucoup plus faibles que les précédentes.

La bande à 5 020 Å n'est pas affectée de façon sensible par l'interposition de l'analyseur.

Cet ensemble de résultats explique les effets de polarisation constatés visuellement. Lorsque le courant électronique croît, la température du cristal augmente, l'émission se déplace alors vers les grandes longueurs d'onde et les trois bandes bleues viennent se fondre en une seule.

Ces résultats sont compatibles avec l'hypothèse de transition « bande à bande ». Dans l'article déjà cité ([6]), les auteurs ont étudié l'allure du spectre d'absorption de la lumière par le sulfure de cadmium. Ils ont montré que l'absorption dépend de l'état de polarisation de la lumière incidente, et que l'ensemble des effets mis en évidence s'interprète de façon satisfaisante, si l'on tient compte de la symétrie du cristal de sulfure de cadmium et de la structure des bandes de conduction et de valence de cette substance.

Les phénomènes, que nous avons observés, seraient donc exactement inverses de ceux qu'on observe en absorption. Les caractéristiques de la lumière émise s'expliqueraient par des transitions entre la bande de conduction et les deux bandes de valence supérieures.

Comme nous l'avons vu plus haut, la bande à 4 870 Å n'est pas séparée de celle de 4 880, ni 4 920 de 4 940. Cette confusion doit être attribuée à la résolution insuffisante de notre instrument. Aussi nous proposons-nous de reprendre nos mesures sur un spectrographe à réseau de grande dispersion.

(1) F. GANS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1821.
(2) F. BOMBRÉ et F. GANS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2209.
(3) D. G. THOMAS et J. J. HOPFIELD, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 573.
(4) D. M. WARCHAUER et D. C. REYNOLDS, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 370.
(5) J. J. HOPFIELD, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 3, 1958, p. 409.
(6) M. BALKANSKI et J. DES CLOIZEAUX, *J. Phys. Rev.*, 21, 1960, p. 325.
(7) M. BALKANSKI et F. GANS, *Int. Conf. luminescence*, New-York, octobre 1961 (sous presse).

(*Laboratoire d'Infrarouge technique et appliqué, Gif-sur-Yvette.*)

IONOLUMINESCENCE. — *Contribution à l'étude théorique du phénomène d'ionoluminescence à intensité ionique constante.* Note (*) de MM. **Georges Couchet**, **Ange Pagani** et **Michel Savelli**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On adapte ici au problème de l'ionoluminescence un modèle destiné à expliquer l'électroluminescence. On suppose que les ions perturbent le réseau et détruisent progressivement les centres luminogènes.

1. *Introduction.* — L'un d'entre nous [1] étudiant expérimentalement la luminescence produite par le bombardement ionique de certaines substances, il nous a paru intéressant d'adapter au problème de l'ionoluminescence un modèle proposé par A. Brill [2], destiné à expliquer l'électroluminescence. Cette adaptation tient compte essentiellement de ce que les ions, contrairement aux électrons, perturbent le réseau de la substance étudiée en s'y logeant en position interstitielle ou en créant des dislocations. On admet aussi une destruction progressive des centres luminogènes.

2. *Développement du modèle.* — Soient j A/cm^2 le courant ionique constant tombant sur la substance étudiée, N_i la densité supposée uniforme des ions présents dans l'unité de volume de celle-ci, N_f la densité des centres luminogènes et n_f celle des centres luminogènes excités. L'excitation se fait par deux processus différents : d'une part, chaque ion produit a excitations sur les centres, d'autre part, chaque ion excite b électrons des atomes du réseau et chaque électron ainsi excité peut transférer son énergie vers chaque centre et l'exciter avec une probabilité γ. De plus, nous noterons respectivement par α et β la probabilité de transition radiative de chaque centre excité et la probabilité de désexcitation de chaque électron du réseau par chocs avec les phonons. Soit, enfin, n_r la densité des électrons excités du réseau. De la sorte, les équations qui régissent les populations n_f et n_r des niveaux excités, dans l'hypothèse de M. Sayer [3], sont

$$\frac{dn_r}{dt} = bN_i - (\beta + \gamma N_f)\, n_r, \tag{1}$$

$$\frac{dn_f}{dt} = aN_i - \alpha n_f + \gamma N_f n_r. \tag{2}$$

a. Si le faisceau d'ions ne perturbait pas le réseau et ne détruisait pas peu à peu les centres luminogènes, seules les densités n_r et n_f varieraient avec le temps. A l'instant t (en prenant le début du bombardement comme instant initial) la luminescence serait proportionnelle à $n_f(t)$ qu'on peut calculer en résolvant le système précédent avec les conditions initiales $t = 0$, $n_r = n_f = 0$. On obtient ainsi

$$n_f(t) = \frac{A}{\alpha B}\left[\left\{1 + \frac{aB}{b\gamma N_f}\right\} + \frac{\alpha}{B-\alpha}e^{-Bt} - \left(\frac{B}{B-\alpha} + \frac{aB}{b\gamma N_f}\right)e^{-\alpha t}\right], \tag{3}$$

avec $A = b\gamma N_i N_f$ et $B = \beta + \gamma N_f$. Cette fonction $n_f(t)$ est croissante et tend, pour $t \to \infty$, vers la valeur limite suivante :

$$(4)\qquad (n_f)_{\text{limite}} = \frac{N_i b}{\alpha}\,\frac{\gamma N_f\left\{1+\frac{a}{b}\right\}+\beta\frac{a}{b}}{\beta+\gamma N_f}.$$

b. En réalité le faisceau d'ions perturbe le réseau, ce qui a pour effet, d'une part, de faire diminuer le nombre n_f des centres luminogènes et par conséquent le facteur a et, d'autre part, de perturber le réseau, donc de rendre plus difficile le transfert d'énergie des électrons excités du réseau vers les centres, c'est-à-dire de diminuer le facteur γ. On peut essayer de prévoir les conséquences des variations de ces paramètres avec le temps, dans l'hypothèse où le faisceau d'ions est suffisamment peu dense pour que ces variations soient lentes devant les constantes de temps $1/B$ et $1/\alpha$.

La variation par unité de temps du nombre actif des centres luminogènes est proportionnelle à N_f et à N_i, soit

$$(5)\qquad \frac{dN_f}{dt} = -cN_f N_i \qquad (c = \text{Cte}),$$

d'autre part, le coefficient a est proportionnel à N_f, soit $a = a' N_f$, on a donc

$$(6)\qquad N_f = N_{f_0} e^{-cN_i t}; \qquad a = a' N_{f_0} e^{-cN_i t}.$$

En supposant, de plus, que la variation relative par unité de temps de la probabilité γ soit proportionnelle à N_i, on pourra écrire aussi :

$$(7)\qquad \gamma = \gamma_0 e^{-dN_i t} \qquad (d = \text{Cte}).$$

De la sorte, dès que t sera grand devant $1/B$ et $1/\alpha$, seul le premier terme de la relation (3) interviendra, dans lequel il faudra remplacer N_f, a et γ par les expressions (6) et (7), pour tenir compte des perturbations provoquées par les ions sur les centres et le réseau. On trouve

$$(8)\qquad n_f(t) \simeq \frac{N_i N_{f_0}}{\alpha}\left\{a' e^{-cN_i t} + \frac{b\gamma_0}{\beta} e^{-(c+d)N_i t}\right\},$$

formule dans laquelle on doit admettre que les coefficients a', b, c et d dépendent de l'énergie E des ions incidents.

On peut déduire des relations (3) et (8) que, à partir du début du bombardement, l'ionoluminescence doit passer par un maximum, puis décroître progressivement vers zéro, suivant une combinaison linéaire de deux lois exponentielles de constantes de temps $1/cN_i$ et $1/(c+d)N_i$.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) A. Pagani, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 856.
(2) A. Bril, *Physica*, 15, 1949, p. 361.
(3) M. Sayer, *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1961, p. 1017.

(*Faculté des Sciences, Alger.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Propriétés particulières de certaines résonances de transmission aux neutrons présentées par des noyaux de la région moyenne.* Note (*) de MM. **Jean Julien**, **Charles Corge**, **Vinh-Dinh Huynh**, **Joseph Morgenstern** et **Francis Netter**, transmise par M. Francis Perrin.

L'étude par temps-de-vol des résonances de transmission présentées par l'arsenic et le sélénium pour les neutrons d'énergie inférieure à 2 keV et par le zirconium pour les neutrons d'énergie inférieure à 5 keV fait ressortir certaines particularités statistiques des résonances de sélénium et précise l'attribution isotopique des résonances de zirconium.

Les expériences de transmission de neutrons poursuivies par la méthode du temps-de-vol à l'accélérateur linéaire de Saclay depuis plusieurs années [1] ont été récemment consacrées, avec en général une résolution de l'ordre de 3,5 mμs/m, à l'étude de certains noyaux de la région moyenne susceptibles de présenter des particularités quant aux caractéristiques de leurs niveaux de résonance.

Les paramètres de la formule de Breit-Wigner à un niveau déterminés au cours de ces mesures sont rassemblés dans le tableau I pour l'arsenic, dans le tableau II pour le sélénium, dans le tableau III pour le zirconium.

Pour l'arsenic, 19 résonances ont été trouvées de 200 à 2 000 eV. La résonance précédemment connue à 730 eV apparaît comme un doublet dont les deux composantes sont séparées de 4 eV environ. La section efficace entre résonances est trouvée égale à 6,5 barns (valeur différente de celle déterminée à Chalk-River). La fonction densité est déterminée : $(1,8 \pm 0,3).10^{-4}$ eV en bon accord avec les résultats antérieurs.

Le fait le plus remarquable est l'attribution du spin 0 aux trois premières résonances intenses de ^{77}Se, fait dont la probabilité est inférieure à 2 % si l'on se borne à considérer les poids statistiques respectifs 3/4 et 1/4 des résonances de spin 1 et de spin 0. La valeur moyenne de la largeur neutronique réduite pour les résonances de spin 0 est environ 10 fois plus grande que celle relative aux résonances de spin 1. Peut-être l'explication de cette anomalie est-elle à rechercher dans l'existence, au voisinage de l'énergie d'excitation du noyau composé correspondant à l'absorption d'un neutron lent par ^{77}Se, d'un très large niveau *s* du potentiel de diffusion nucléaire.

Une allure analogue, mais bien moins marquée, serait à envisager pour les résonances intenses de l'arsenic pour lesquelles le spin 2 semble un peu favorisé, mais l'absence de renseignements concernant le doublet à 730 eV interdit de conclure.

En ce qui concerne le zirconium, on remarquera que des expériences de transmission d'échantillons du mélange isotopique naturel suffisent, pour les résonances dont la largeur neutronique est presque égale à la largeur totale, à préciser plusieurs attributions isotopiques dont certaines

TABLEAU I. — *Arsenic.*

E_0 (eV).	$2g\Gamma_n$ (meV).	J.	Γ_n (meV).	$2g\Gamma_n^0$ (meV).	Γ_n^0 (meV).
251...........	–	–	–	–	–
316...........	625 ± 100	2	500 ± 75	35 ± 5	28 ± 5
325...........	435 ± 60	1	580 ± 70	24 ± 3	32 ± 4
453...........	31 ± 8	–	–	1,46 ± 0,37	–
475...........	11,5 ± 3	–	–	0,53 ± 0,14	–
529...........	3 250 ± 500	2	2 600 ± 400	141 ± 21	113 ± 16
659...........	320 ± 70	–	–	–	12,5 ± 2,5
730...........	Doublet	–	–	–	–
883...........	120 ± 30	–	–	4 ± 0,7	–
923...........	1 225 ± 130	2	980 ± 100	40 ± 4	32 ± 3
1 101 (*)........	–	–	–	–	–
1 288...........	2 700 ± 400	2	–	73 ± 11	58 ± 8
1 340...........	560 ± 100	–	–	15 ± 2,5	–
1 430...........	2 060 ± 200	2	1 600 ± 180	53 ± 6	42 ± 4
1 465 (*)........	–	–	–	–	–
1 668...........	4 750 ± 600	2	3 800 ± 450	116 ± 14	93 ± 10
1 723 (*)........	–	–	–	–	–
1 791...........	560 ± 150	–	–	13 ± 3	–
1 830 (*)........	–	–	–	–	–
1 887...........	3 600 ± 500	1	4 800 ± 650	83 ± 12	110 ± 16
2 031...........	230 ± 45	–	–	5 ± 1	–

(*) Trop petite pour être analysée.

TABLEAU II. — *Sélénium.*

E_0 (eV).	Isotope.	$g\Gamma_n$ (eV).	J.	σ_0 (barns).	Γ (eV).	Γ_n (eV).	Γ_n^0 (10^{-3} eV).
27.....	74	–	–	–	–	–	–
209.....	77	0,376 ± 0,04	0	2 530 ± 500	1,85 ± 0,25	1,5 ± 0,15	104 ± 11
268.....	74	–	–	–	–	–	–
287 (*)...	77	∼ 0,023	1	–	–	–	∼ 1,8
339 (*)...	77	0,095 ± 0,01	1	1 520 ± 450	0,480 ± 0,12	0,13 ± 0,013	7,06 ± 0,7
374 (*)...	–	–	–	–	–	–	–
380.....	78	–	–	–	–	–	–
683.....	77	0,593 ± 0,06	0	830 ± 160	2,72 ± 0,34	2,37 ± 0,24	90,7 ± 9
855.....	76	–	–	–	–	–	–
962 (*)...	–	–	–	–	–	–	–
987.....	77	1,847 ± 0,19	0	630 ± 100	7,73 ± 0,84	7,38 ± 0,74	235 ± 24
1 013 (*)...	–	–	–	–	–	–	–
1 256 (*)...	77	0,875 ± 0,09	1	1 190 ± 200	1,52 ± 0,22	1,17 ± 0,12	33 ± 3
1 461 (*)...	–	–	–	–	–	–	–
1 480 (*)...	77	∼ 0,400	1	–	–	–	∼ 13,8
1 664 (*)...	–	–	–	–	–	–	–
1 720 (*)...	–	–	–	–	–	–	–
1 963.....	80	–	–	–	–	–	–
2 230 (*)...	–	–	–	–	–	–	–

(*) Nouvelles résonances.

TABLEAU III. — *Zirconium.*

Énergie (eV).	Isotope.	$2g\Gamma_n$ (meV).	Γ (meV).	Γ_γ (meV).	J.	$2g\Gamma_n^0$ (10^{-4} eV).
180.......	91 (*)	10 ± 2	325 ± 50	315 ± 50	–	7,4 ± 1,5
238.......	91	4 ± 1	290 ± 50	290 ± 50	–	2,5 ± 0,6
291.......	91 (*)	700 ± 70	800 ± 100	–	3	400 ± 40
300.......	96	540 ± 50	640 ± 80	370 ± 90	–	314 ± 30
675.......	91 (*)	800 ± 100	1 100 ± 150	–	3	310 ± 35
878.......	91	46 ± 10	–	–	–	15 ± 3
1 110.......	91 (*)	–	–	–	–	–
1 518.......	91 (*)	8 600 ± 1 000	8 000 ± 1 000	–	3	2 940 ± 320
1 933.......	91	260 ± 80	–	–	–	60 ± 20
1 992.......	91	232 ± 60	–	–	–	52 ± 14
2 218.......	91	1 340 ± 160	1 600 ± 200	–	–	350 ± 40
2 448.......	91 (*)	3 800 ± 1 000	–	–	–	770 ± 200
2 661.......	92 ou 94	53 000 ± 6 000	–	–	–	–
3 812.......	90	26 400 ± 4 000	–	–	–	–

(*) Attribution isotopique faite par Chalk-River.

sont en désaccord avec les résultats publiés dans le passé par une des équipes travaillant auprès des piles atomiques. Deux nouvelles résonances sont trouvées à 238 et 875 eV. La largeur radiative semble voisine de 300 ± 50 meV.

La fonction densité donnée par nos mesures pour le zirconium est $(0,55 \pm 0,15) . 10^{-4}$ eV. On note en outre la présence de valeurs très faibles de la largeur neutronique réduite qui correspondent aux résonances p mises en évidence par ailleurs dans les mesures de rayonnement γ de capture [2].

Par ailleurs, une expérience rapide effectuée avec une résolution de 2,5 mμs/m permet de donner la liste des énergies de neutrons inférieures à 30 keV pour lesquelles des résonances importantes sont observées dans le zirconium : 3112, 4 080, 4 590, 4 690, 5 390, 5 460, 5 710, 6 720, 6 960, 7160, 8160, 8 330, 8 720, 11800, 12 300, 13100, 14 200, 15100, 17 000, 18 800, 22 600 et 23 300 eV.

(*) Séance du 21 mai 1962.

[1] CH. CORGE, V. D. HUYNH, J. JULIEN, J. MORGENSTERN et F. NETTER, *Symposium sur les méthodes de temps-de-vol*, E.A.N.D.C., Saclay, 1961, publié par Euratom, Bruxelles, p. 93.

[2] J. JULIEN, V. D. HUYNH, J. MORGENSTERN et F. NETTER, *Comptes rendus*, 254, 1962, (à paraître).

(Centre d'Études nucléaires de Saclay.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude expérimentale de l'influence d'un champ magnétique extérieur sur la résonance nucléaire du cobalt métallique pulvérulent.* Note (*) de MM. **Jean-Noël Aubrun** et **Jacques Hervé**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — Dans une Note précédente [1], nous avons élaboré la théorie de l'effet d'un champ magnétique continu extérieur sur la résonance nucléaire dans un ferromagnétique. Nous donnons ici les résultats d'expériences portant sur trois poudres de cobalt de répartitions granulométriques différentes : ils sont en bon accord avec la théorie et ont permis d'en préciser certaines données et de les relier à la taille des grains.

Rappel théorique. — Notre théorie introduit un champ « critique » H_0, champ minimal qu'il faut appliquer à une paroi de Bloch pour la supprimer. Si ce champ a la même valeur pour toutes les parois, on a

$$(1)\quad \begin{cases} s(H, H_0) = 1 & \text{pour } H < H_0, \\ s(H, H_0) = \frac{3}{2}(\sin^2\alpha)\left(\frac{H_0}{H}\right) + \frac{1}{3}(2 - 3\sin^2\alpha)\left(\frac{H_0}{H}\right)^3 & \text{pour } H > H_0; \end{cases}$$

où $s(H, H_0)$ désigne l'amplitude du signal, H la valeur du champ appliqué et α l'angle de ce champ et du champ RF. Pour plus de généralité il faut introduire une distribution des valeurs de H_0 définie par la fonction de répartition $F(H_0)$, et l'amplitude du signal est alors donnée par

$$(2)\quad S(H) = 1 - \frac{3}{2}\sin^2\alpha\left(\frac{1}{H}\right)\int_0^H F(H_0)\,dH_0 - \frac{3}{2}(2 - 3\sin^2\alpha)\left(\frac{1}{H}\right)^3\int_0^H H_0^2 F(H_0)\,dH_0.$$

Expériences. — L'échantillon est constitué par de la poudre de cobalt Ugine noyée dans la paraffine et affecte une forme sphérique. Il est placé dans une bobine afin que la polarisation du champ RF soit bien définie. La bobine et son coaxial d'alimentation constituent un circuit à faible surtension qui est alimenté par un wobulateur. Le signal est détecté par un cristal à caractéristique quadratique; il s'agit donc bien du signal d'absorption tel qu'il est défini dans la théorie. Nous avons étudié trois poudres de finesses différentes, Co UF, Co F et Co C. Pour chacune nous avons mesuré l'amplitude des signaux correspondant à $\alpha = 90^\circ$ et $\alpha = 0^\circ$, en fonction du champ H. Ces résultats sont donnés sur les figures 1, 2 et 3. L'effet de l'orientation y est très remarquable mais l'accord avec les relations (1) n'est que qualitatif et il est nécessaire de faire appel à la relation (2) qui est plus générale.

Vérification de la théorie. — Pour $\sin^2\alpha = 2/3$ (soit $\alpha = 54^\circ 44'$), la relation (2) s'écrit encore

$$(3)\quad F(H_0) = 1 - \frac{d(H_0 S_{54^\circ})}{dH_0}.$$

On en déduit les relations suivantes :

$$S_{90^\circ} = \frac{3}{H^3}\int_0^H S_{54^\circ}(H_0)\, H_0^2\, dH_0 \qquad \text{et} \qquad S_{0^\circ} = 3S_{54^\circ} - 2S_{90^\circ}.$$

On mesure donc expérimentalement S_{54° (*fig.* 1, 2 et 3) et l'on en déduit les valeurs de S_{0° et S_{90° qu'on compare ensuite aux valeurs mesurées expérimentalement. On remarque un bon accord entre les

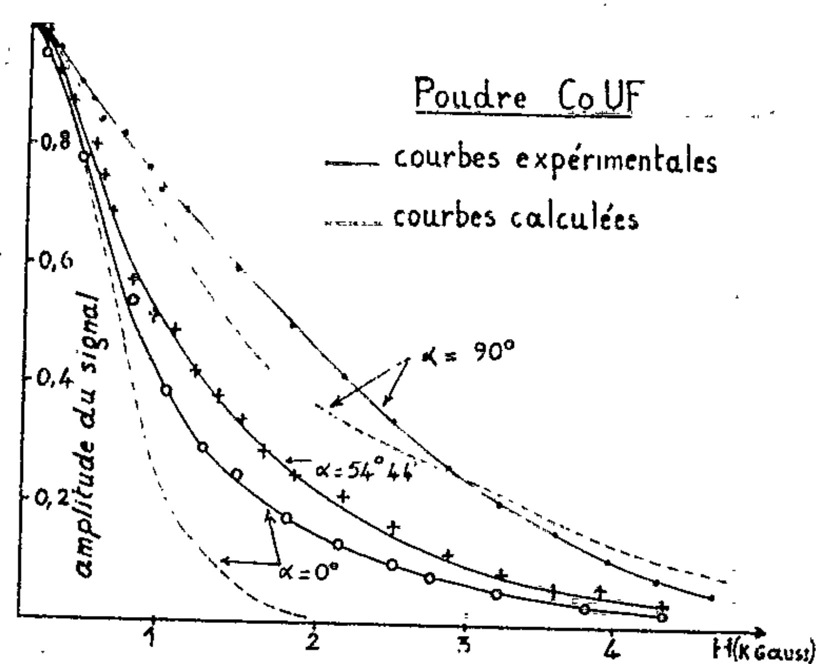


Fig. 1.

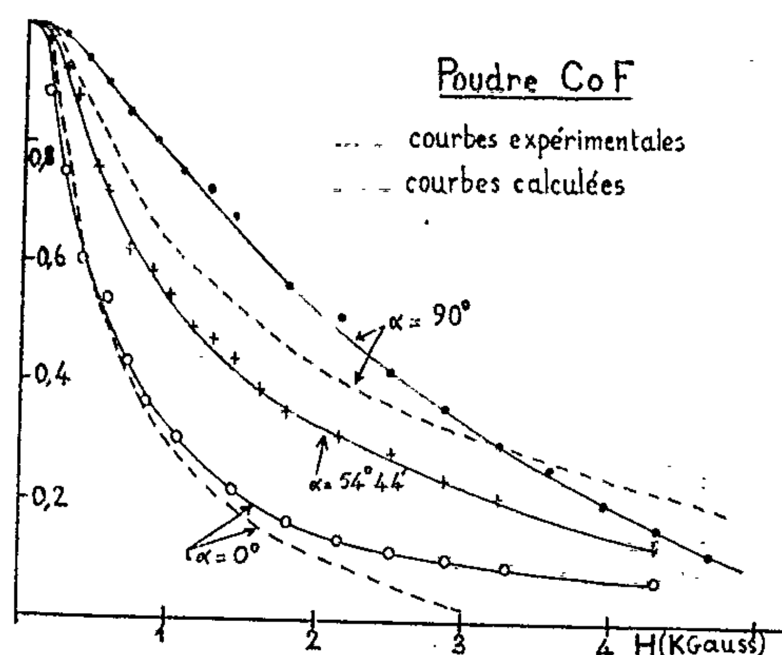


Fig. 2.

valeurs de S_{90° mesurées et celles calculées à partir de S_{54°. Pour S_{0° la courbe théorique décroît plus vite, ce qui s'explique par le fait que le champ RF créé par la bobine n'est pas suffisamment homogène pour être partout parallèle au champ H.

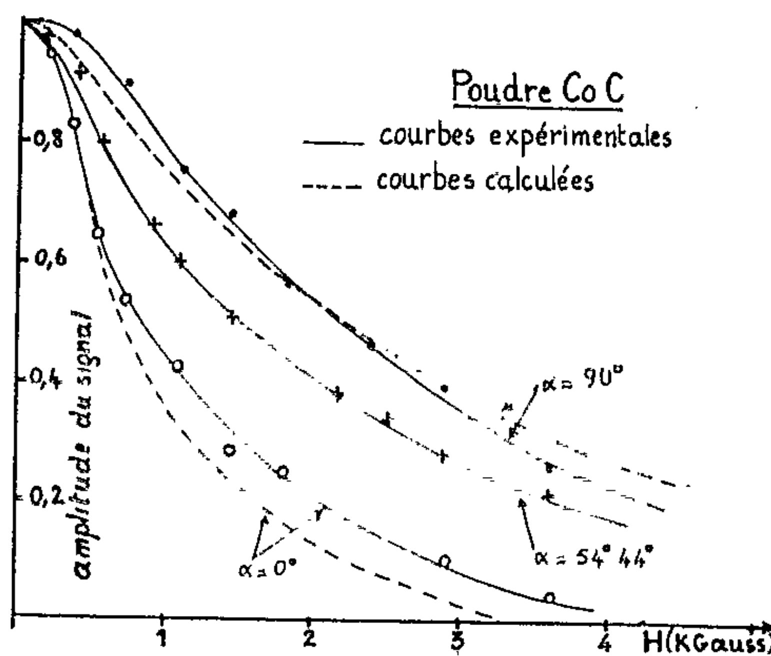


Fig. 3.

Détermination de $F(H_0)$. — Pour chacune des poudres nous déterminons la fonction $F(H_0)$ à partir de S_{54° au moyen de la formule (3). Les résultats sont donnés sur la figure 4. Sur la même figure nous avons porté la répartition granulométrique des trois poudres, qui a été soigneusement mesurée par le producteur. L'examen microscopique a révélé que

les grains sont tous sphériques et la forme des courbes F(H_0) est très voisine de celle des courbes granulométriques : ceci indique que le champ H_0 est effectivement lié au diamètre des grains. La figure 5 représente H_0 en fonction du diamètre d des grains pour les trois poudres. On remarque l'accord obtenu. Dans le domaine étudié, H_0 est sensiblement proportionnel au diamètre. Cependant, les points relatifs à la poudre Co C présentent une légère divergence systématique : elle doit être attribuée à une teneur en carbone plus faible que présente cette poudre, ce qui facilite le déplacement des parois et donc diminue le champ H_0.

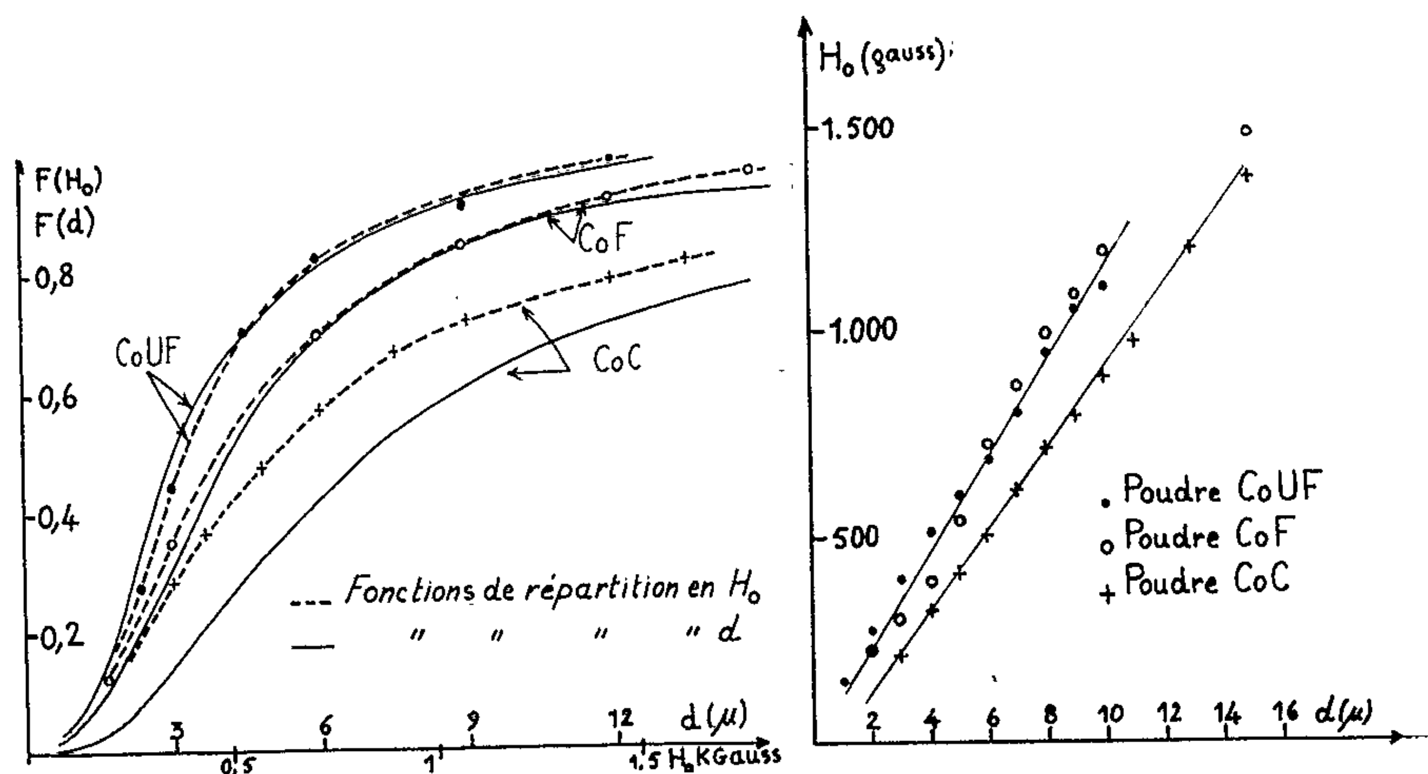


Fig. 4. Fig. 5.

Conclusion. — Ces expériences ont permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle la quasi-totalité du signal de résonance du cobalt est due aux noyaux situés dans les parois de Bloch (1). Elles justifient également l'existence d'un champ critique et en permettent une mesure assez directe; cette méthode est à rapprocher des études magnétiques de poudres par mesure de champ coercitif, d'aimantation rémanente, etc. (2). Nous avons pu mettre en évidence, pour les poudres étudiées, une relation entre la taille des particules métalliques et le champ critique.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2747.

(2) S. Shtrikman et E. P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 241 S.

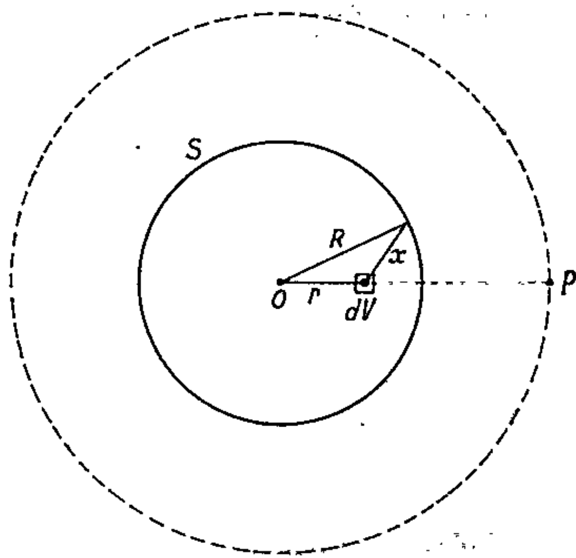
(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité,*
33, *avenue du Général-Leclerc,* B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Sur l'intensité du rayonnement γ émis par une source radioactive sphérique, homogène et autoabsorbante.* Note (*) de MM. **Claude Kellershohn** et **Bernard Herszberg**, transmise par M. Francis Perrin.

L'autoabsorption du rayonnement γ dans une source radioactive sphérique, homogène et autoabsorbante, s'exprime exactement au moyen des algorithmes élémentaires en fonction du produit du coefficient linéaire d'absorption et du diamètre de la source. Les approximations diverses données par différents auteurs se déduisent de l'expression exacte proposée.

Soit une source radioactive sphérique homogène S, de diamètre $D = 2R$, émettant un photon de fréquence ν par désintégration pour lequel le coefficient linéaire d'autoabsorption de la source est μ. La concentration radioactive étant égale à C, le flux de photons sortant de la source, issus d'un élément de volume dV situé à la distance r du centre O (*fig.* 1), est, *en négligeant la diffusion* et en prenant comme unité de longueur le libre parcours moyen μ^{-1} :

$$d\Phi = \frac{C\,dV}{4\pi}\int_0^{\pi} 2\pi \sin\theta\, d\theta\, e^{-x} = \frac{C\,dV}{4r}\int_{R-r}^{R+r}\left(1 + \frac{R^2 - r^2}{x^2}\right) e^{-x}\, dx.$$



On peut prendre comme élément de volume $dV = 4\pi r^2\, dr$ et le flux total sortant de la source est

$$\Phi = \pi C \int_0^{R} r\, dr \int_{R-r}^{R+r}\left(1 + \frac{R^2 - r^2}{x^2}\right) e^{-x}\, dx$$

$$= \pi C\left[\int_0^{R} r\, dr \int_u^{v} e^{-x}\, dx + \int_0^{R} uvr\, dr \int_u^{v} \frac{e^{-x}}{x^2}\, dx\right] = \pi C\,(J_1 + J_2)\,C$$

en posant

(1) $$u = R - r \quad \text{et} \quad v = R + r.$$

Nous avons

$$J_1 = \int_0^{R} (e^{-u} - e^{-v})\, r\, dr = \int_0^{R} (R - u)\, e^{-u}\, du + \int_R^{2R} (R - v)\, e^{-v}\, dv = \int_0^{D}\left(\frac{D}{2} - w\right) e^{-w}\, dw.$$

En tenant compte des propriétés suivantes ([1]) de la fonction exponentielle intégrale $E_n(x) = \int_1^\infty e^{-xz} z^{-n}\, dz$:

$$(2)\qquad E_n(x) = x^{n-1}\int_x^\infty \frac{e^{-z}}{z^n}\, dz,$$

$$(3)\qquad E_2(x) = e^{-x} - x E_1(x),$$

$$(4)\qquad \frac{dE_1(x)}{dx} = -E_0(x) = -\frac{e^{-x}}{x},$$

il vient d'après (2)

$$J_2 = \int_0^R [v E_2(u) - u E_2(v)]\, r\, dr$$

et, d'après (1),

$$J_2 = \int_0^R (2R - u)(R - u)\, E_2(u)\, du + \int_R^{2R} (2R - v)(R - v)\, E_2(v)\, dv$$
$$= \frac{1}{2}\int_0^D (D^2 - 3Dw + 2w^2)\, E_2(w)\, dw.$$

D'après (3) nous pouvons écrire :

$$J_2 = \frac{1}{2}\int_0^D (D^2 - 3Dw + 2w^2)\, e^{-w}\, dw - \frac{1}{2}\int_0^D (D^2 w - 3Dw^2 + 2w^3)\, E_1(w)\, dw.$$

En intégrant par parties le deuxième terme de cette expression et en tenant compte de (4), il vient

$$J_2 = \frac{1}{2}\Bigg\{ \int_0^D (D^2 - 3Dw + 2w^2)\, e^{-w}\, dw - \left[\frac{D^4 E_1(D)}{2} + \frac{D^2}{2}\int_0^D w\, e^{-w}\, dw - D^4 E_1(D) - D\int_0^D w^2 e^{-w}\, dw + \frac{D^4 E_1(D)}{2} + \frac{1}{2}\int_0^D w^3 e^{-w}\, dw \right] \Bigg\}.$$

La fonction exponentielle intégrale s'élimine du résultat et l'on obtient

$$J_2 = \frac{1}{2}\int_0^D \left(D^2 - 3Dw + 2w^2 - \frac{D^2 w}{2} + Dw^2 - \frac{w^3}{2} \right) e^{-w}\, dw.$$

Finalement

$$J_1 + J_2 = \frac{1}{2}\left[(D^2 + D)\int_0^D e^{-w}\, dw - \left(\frac{D^2}{2} + 3D + 2\right)\int_0^D w\, e^{-w}\, dw + (D + 2)\int_0^D w^2 e^{-w}\, dw - \frac{1}{2}\int_0^D w^3 e^{-w}\, dw \right].$$

L'intégration du premier terme de cette expression est immédiate et celle des trois suivants s'effectue simplement par partie. On obtient

$$J_1 + J_2 = \frac{1}{2}\left[\frac{D^2}{2} - 1 + e^{-D}(D + 1) \right].$$

En considérant la radioactivité totale $A = (\pi D^3/6)\,C$ de la source, le flux total sortant de cette dernière est

$$\Phi = \pi C(J_1 + J_2) = A\frac{3}{2}\left[\frac{1}{D} - \frac{2}{D^3} + 2e^{-D}\left(\frac{1}{D^2} + \frac{1}{D^3}\right)\right].$$

En reprenant l'unité normale de longueur et en considérant le flux sans autoabsorption $\Phi_0 = A$, il vient

$$\Phi = \Phi_0\frac{3}{2}\left[\frac{1}{\mu D} - \frac{2}{(\mu D)^3} + 2e^{-\mu D}\left(\frac{1}{(\mu D)^2} + \frac{1}{(\mu D)^3}\right)\right] = \Phi_0 f(\mu D)$$

avec

(5) $$f(\mu D) = \frac{3}{2}\left[\frac{1}{(\mu D)} - \frac{2}{(\mu D)^3} + 2e^{-\mu D}\left(\frac{1}{(\mu D)^2} + \frac{1}{(\mu D)^3}\right)\right].$$

Il est remarquable, fait dont nous n'avons pas trouvé mention dans la littérature, que le facteur correctif f permettant de tenir compte de l'autoabsorption du rayonnement γ dans une source radioactive sphérique homogène s'exprime exactement au moyen des algorithmes élémentaires, en fonction du produit du coefficient linéaire d'absorption μ et du diamètre D *de la source.*

En prenant comme variable le rayon R et en développant en série $e^{-2\mu R}$, on obtient à partir de (5) l'expression

(6) $$f = 1 - \frac{3}{4}(\mu R) + \frac{4}{10}(\mu R)^2 - \frac{1}{6}(\mu R)^3 + \frac{2}{35}(\mu R)^4 - \frac{1}{60}(\mu R)^5 + \ldots$$

C'est le développement donné par Schweidler (²).

L'expression (5), comme le développement (6), rend compte également de l'approximation proposée par Evans (³) :

$$f = e^{-\frac{3}{4}\mu R} \qquad \text{pour } \mu R \leq 0{,}12.$$

D'autre part, si l'on considère un point P extérieur à la source et situé à la distance d de son centre, la symétrie sphérique du problème (*fig.* 1) montre que « l'éclairement » ou « intensité plane » au point P dans la direction OP [*plane intensity, unidirectional intensity* des auteurs anglo-saxons (⁴)] est donné par

$$I_p = \frac{A}{4\pi d^2} f(\mu D)\, h\nu.$$

(*) Séance du 28 mai 1962.

(¹) V. I. PAGUROVA, *Tables of the exponential integral*, Pergamon Press Ltd, London, 1961.

(²) E. SCHWEIDLER, *Physik. Z.*, 13, 1912, p. 453.

(³) R. D. EVANS, *The Atomic Nucleus*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New-York, 1955, p. 738.

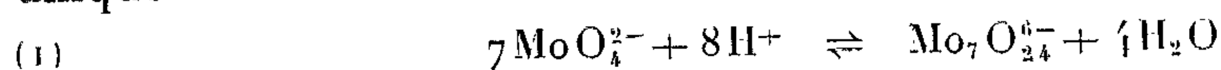
(⁴) G. N. WHYTE, *Principles of radiation dosimetry*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1959, p. 3.

(*Faculté de Médecine de Paris, Laboratoire de Physique.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude polarographique du molybdate de sodium acidifié.*
Note de M. **Jean-Paul Schwing**, présentée par M. Paul Pascal.

Le courant de diffusion est approximativement proportionnel : 1° à la concentration des ions paramolybdiques si la solution est faiblement acidifiée; 2° à la concentration globale en molybdène si le milieu est fortement tamponné.

Appelons c la concentration de la solution, exprimée en moles de Na_2MoO_4 par litre, et x son acidité, égale au rapport : moles de HCl/moles de Na_2MoO_4. Nous avons montré ailleurs [1] que l'acidification débute par la réaction unique



$$(1) \qquad 7MoO_4^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O$$

qui se poursuit, de manière pratiquement totale, jusqu'à $x = 1,14$, acidité de l'ion paramolybdique $Mo_7O_{24}^{6-}$. Lorsque x dépasse 1,14, d'autres isopolyanions apparaissent [1], rendant la solution plus complexe.

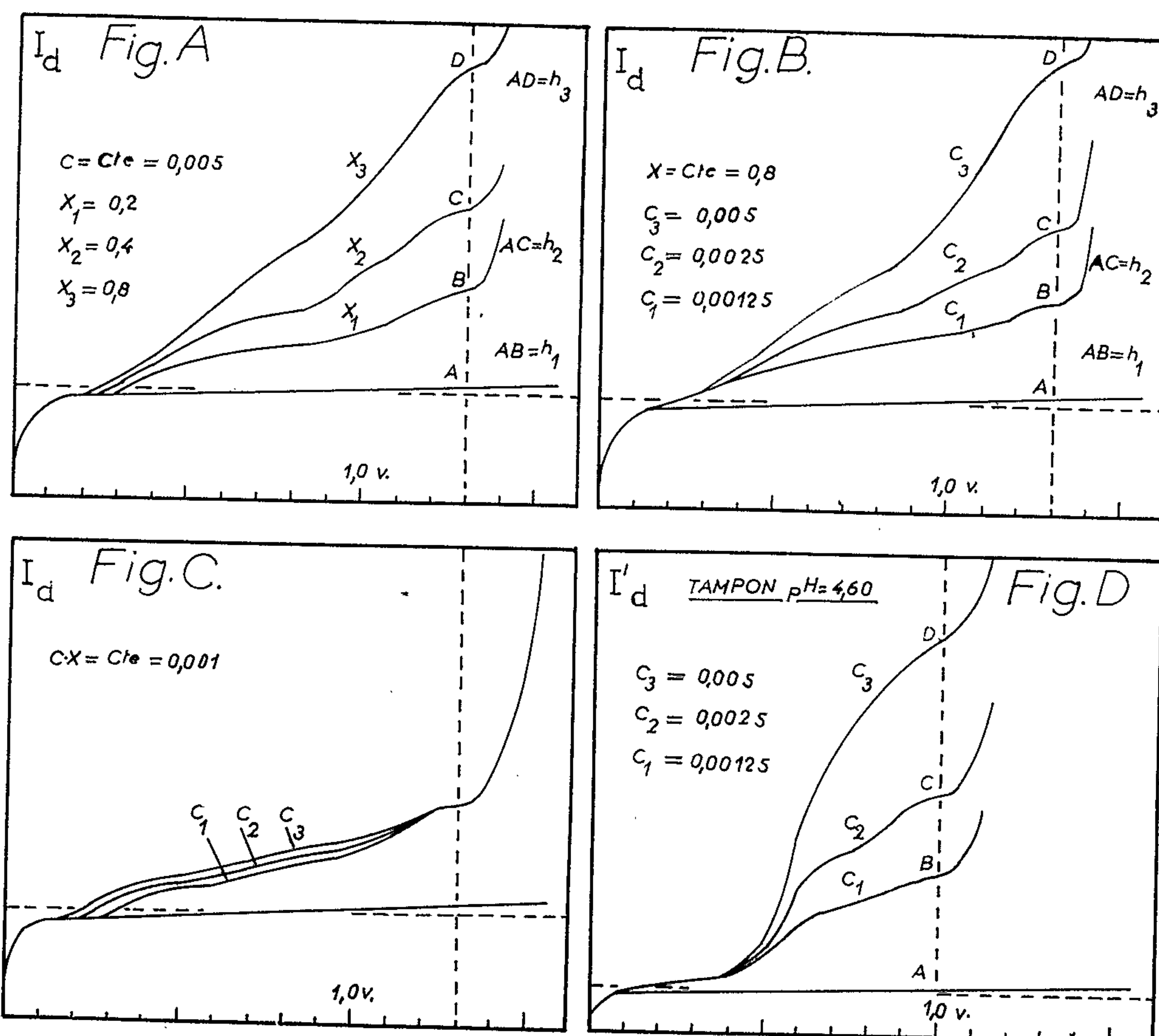
L'ion MoO_4^{2-} n'étant pas réductible à l'électrode à gouttes de mercure, le courant de diffusion devrait être proportionnel à la concentration $cx/7$ de l'ion réductible $Mo_7O_{24}^{6-}$, au moins pour $x \leqq 1,14$.

Les polarogrammes des figures A, B et C, obtenus en milieu NaCl 3 M, confirment cette hypothèse : en effet, pour $c = \text{Cte} = 0,005$ (*fig.* A), la hauteur de la vague, mesurée au potentiel $-1,3$ V (par rapport à l'électrode au calomel à KCl saturé), est approximativement proportionnelle à x; pour $x = \text{Cte} = 0,8$ (*fig.* B), la hauteur de vague est approximativement proportionnelle à c, et enfin, pour $cx = \text{Cte} = 0,001$ ($c_1 = 0,005$, $x_1 = 0,2$; $c_2 = 0,0025$; $x_2 = 0,4$; $c_3 = 0,00125$; $x_3 = 0,8$), la hauteur de vague est constante (*fig.* C).

Le courant de diffusion est donc, en première approximation, proportionnel à la concentration de l'ion $Mo^7O_{24}^{6-}$ ou, si l'on préfère, à la quantité cx d'acide chlorhydrique introduite par unité de volume, la condition $x \leqq 1,14$ étant toutefois respectée.

Nous opérons ensuite en milieu fortement tamponné et choisissons le pH (tampon acétique, pH 4,60) de telle manière qu'aux concentrations utilisées ($c = 0,005$, 0,0025 et 0,00125) la solution ne contienne que des ions MoO_4^{2-} et $Mo_7O_{24}^{6-}$ dont les concentrations respectives peuvent d'ailleurs être calculées d'après nos résultats antérieurs [1]. Nous constatons dans ce cas (*fig.* D) que la hauteur de vague, mesurée au potentiel $-1,0$ V (à cause de la proximité de la vague de l'hydrogène) n'est plus proportionnelle à la concentration calculable de $Mo_7O_{24}^{6-}$, mais approximativement proportionnelle *à la concentration globale* en molybdène. Ceci s'explique si l'on admet que la diminution de la concentration des ions $Mo_7O_{24}^{6-}$, au voisinage de la goutte, est rapidement compensée

par suite du déplacement de l'équilibre (1). Grâce à cet équilibre et au fait que le tampon acétique (0,2 M) constitue une importante réserve d'ions H^+, le courant de diffusion n'est plus limité, dans ce cas, que par la concentration globale en molybdène. Ce résultat confirme d'ailleurs la rapidité de la réaction (1) que nous avions déjà démontrée par d'autres méthodes [2].



Un examen plus attentif des figures A, B et D montre que la hauteur des vagues peut se mettre sous la forme

$$h_n = h_1 \left[\frac{x_n}{x_1}\right]^{0,88} \quad (\textit{fig. A}),$$

$$h_n = h_1 \left[\frac{c_n}{c_1}\right]^{0,88} \quad (\textit{fig. B}),$$

$$h_n = h_1 \left[\frac{c_n}{c_1}\right]^{0,87} \quad (\textit{fig. D}).$$

Ces expressions pourraient éventuellement conduire à une interprétation plus nuancée des phénomènes qui se passent au voisinage de la goutte.

Remarquons que la réduction polarographique des molybdates a été étudiée par d'autres auteurs [*voir* Kolthoff et Lingane (³) et Guibe et Souchay (⁴)], mais dans des conditions différentes, en particulier pour des valeurs de x très élevées (milieu fortement acide, $10 \leq x \leq 1000$), et souvent dans un but analytique.

(¹) J. P. SCHWING, *Thèse*, décembre 1961, Université de Strasbourg.

(²) J. BYE et J. P. SCHWING, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1023.

(³) KOLTHOFF et LINGANE, *Polarography*, 2ᵉ éd., 1952, Interscience Publishers, New York.

(⁴) L. GUIBE et P. SOUCHAY, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 684.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du butyne-2 diol-1.4 sur le nivellement des dépôts électrolytiques de nickel.* Note (*) de MM. **Israël Epelboix**, **Michel Froment** et **Robert Wiart**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs trouvent que le nivellement microscopique des dépôts électrolytiques de nickel effectués dans des solutions à faible concentration en butyne-2 diol-1.4 est optimal pour une densité de courant déterminée. Ils en déduisent que le nivellement est étroitement lié à la teneur de la couche cathodique en butyne-2 diol-1.4 qui joue le rôle d'un inhibiteur.

De nombreux travaux ont montré que l'addition de très petites quantités d'inhibiteurs organiques à des solutions de type Watts modifie considérablement le nivellement des dépôts de nickel, la concentration des inhibiteurs étant plus faible dans les creux que sur les aspérités du dépôt. Soit C_s la concentration en inhibiteur de la solution, on peut calculer la teneur moyenne C_0 en inhibiteur de la couche cathodique car on admet généralement que le transfert des molécules organiques de la solution vers la cathode s'effectue par diffusion. On a alors

$$C_0 = C_s - \frac{lv}{D}, \qquad (1)$$

où D est le coefficient de diffusion, l l'épaisseur de la couche de diffusion et v la vitesse de consommation des molécules organiques. On sait que la vitesse v dépend essentiellement de la densité du courant d'électrolyse J; pour des valeurs élevées de J on a $\partial v/\partial J > 0$, alors que pour les valeurs faibles, on constate que $\partial v/\partial J < 0$ car les pertes d'inhibiteur par inclusion dans le dépôt deviennent prépondérantes ([1]).

D'après la relation (1), les valeurs de C_0 sont indépendantes de la densité de courant si le terme lv/D est négligeable devant C_s. Par contre, si les valeurs de C_s sont suffisamment faibles, on doit s'attendre à une influence de la densité de courant sur la concentration C_0. Le minimum de v entraîne alors un maximum de C_0 en fonction de J.

On peut supposer que le nivellement microscopique N d'un dépôt est étroitement lié à C_0 et qu'il varie dans le même sens ($\partial N/\partial C_0 > 0$). Si cette hypothèse est exacte, on déduit de la relation (1) que N doit présenter un maximum pour des valeurs faibles de C_s. Ceci a été signalé dans la littérature au cours d'une étude limitée à trois concentrations très faibles d'un seul inhibiteur, la coumarine ([2]).

En présence d'alcools acétyléniques et en particulier de butyne-2 diol-1.4, le nivellement dépend également de la densité de courant J [([3]), ([4])]. Cependant le nombre insuffisant de résultats expérimentaux, dû à la difficulté de mesure de N, ne permet pas de tirer des conclusions relatives à la variation du nivellement en fonction de J et de C_s.

Nous nous limitons ici à l'étude d'un inhibiteur usuel le butyne-2 diol-1.4 qui peut être utilisé dans une large gamme de concentrations. Nous utilisons à 50°C une solution de Watts de pH 4,5 contenant par litre : 300 g de $NiSO_4$, $7H_2O$, 35 g de $NiCl_2$ $6H_2O$, 40 g de H_3BO_3. La cathode de cuivre a une surface en contact avec l'électrolyte de 0,3 cm^2. Nous avons déjà signalé [5] qu'un dépôt mat obtenu dans de telles conditions présente

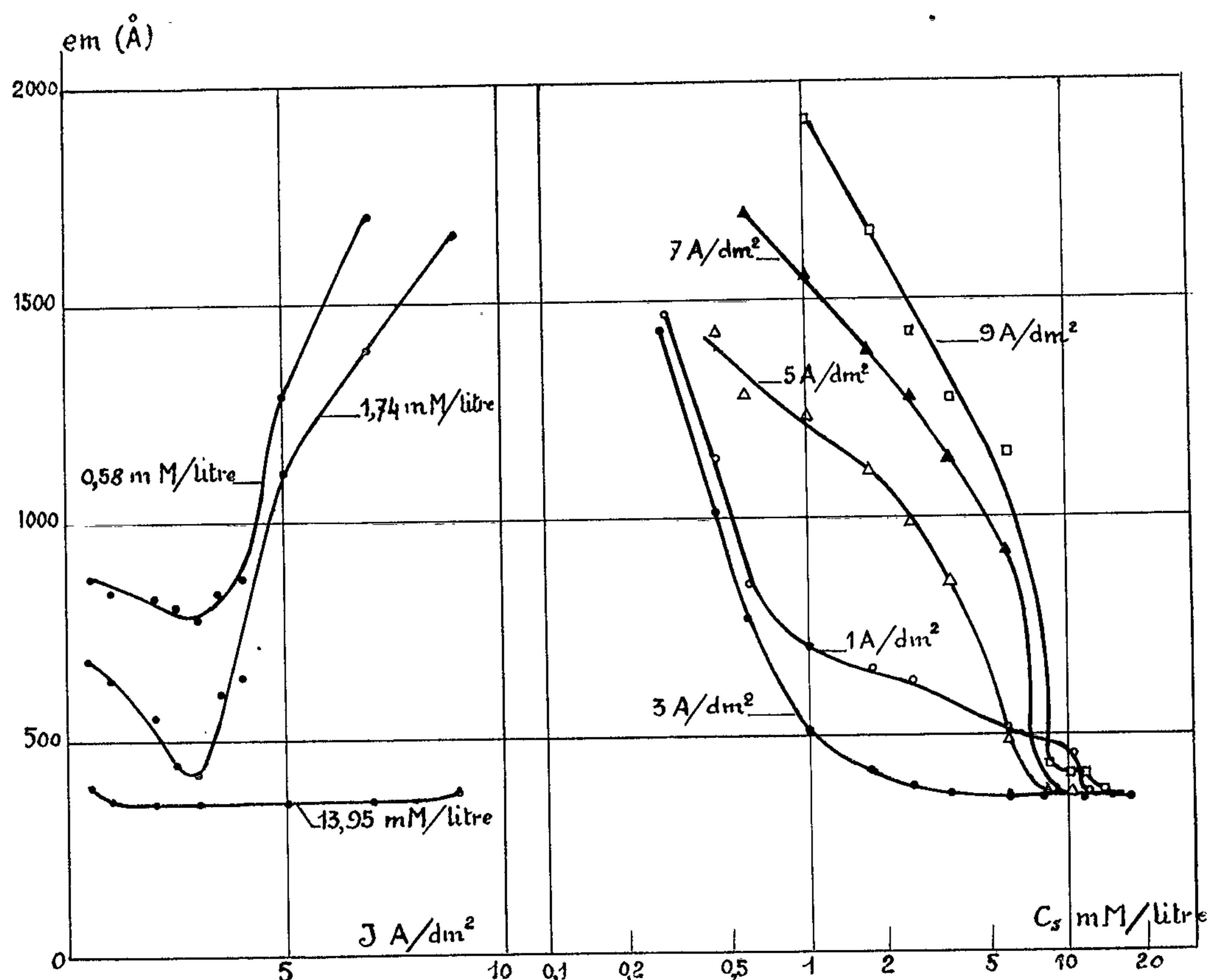


Fig. 1 A et 1 B. — Variation de la valeur maximale du microrelief e_m en fonction de la densité de courant J et de la concentration C_s en butyne-2 diol-1.4.

une microgranulation qu'on peut assimiler en première approximation à un profil dont la périodicité est comprise entre 0,4 et 0,5 μ. Par addition de butyne-2 diol-1.4 à la solution, nous constatons que la périodicité de la microgranulation du dépôt est voisine de 0,8 μ. En adaptant à un microscope métallographique des dispositifs d'interférométrie différentielle à fort dédoublement, on peut mesurer la valeur maximale e_m du microrelief dans une région déterminée du dépôt. Cette méthode nous a été suggérée par G. Nomarski [6] et nous l'avons déjà appliquée [7]. Comme e_m est lié à N ($\partial e_m/\partial N < 0$) nous disposons d'un critère simple pour mesurer les variations du nivellement microscopique.

Sur la figure 1 A, nous avons porté les valeurs de e_m en fonction de J pour trois concentrations C_s en butyne-2 diol-1.4. On constate que pour

les deux faibles teneurs en butyne-2 diol-1.4 l'amplitude e_m du microrelief passe par un minimum. Ceci est en accord avec la relation (1) et confirme la liaison étroite entre le nivellement et la teneur C_0 de l'inhibiteur dans la couche cathodique.

La figure 1 B montre que e_m devient indépendant de J et garde ensuite une valeur constante (350 Å environ) lorsque la teneur en butyne-2 diol-1.4 de la solution dépasse 15 mmol/l. On pourrait en déduire que C_0 atteint une valeur limite dès que C_s dépasse 15 mmol/l. Pour vérifier cette interprétation nous effectuons un tracé potentiostatique des courbes densité de courant-tension cathodique pour différentes valeurs de C_s. On mesure ensuite leur décalage ΔU_c vers des tensions négatives, pour une densité de courant déterminée. On sait en effet que ΔU_c caractérise l'action inhibitrice d'une substance et varie dans le même sens que C_0.

En prenant comme référence la tension cathodique qui correspond à une densité de courant de 3 A/dm^2, on trouve qu'entre 0,2 et 15 mmol par litre de butyne-2 diol-1.4, le décalage ΔU_c est fonction linéaire croissante du logarithme de la concentration C_s. Lorsque C_s est supérieure à 15 mmol/l, ΔU_c atteint une valeur constante de 100 mV. La valeur trouvée pour C_s par cette méthode est donc la même que celle obtenue à partir du nivellement microscopique. Ceci confirme l'hypothèse de la valeur limite de C_0.

En ajoutant à la solution de Watts indiquée plus haut d'autres alcools acétyléniques, nous avons trouvé des résultats similaires.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) S. E. BEACOM et B. J. RILEY, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 185 C.
(2) S. A. WATSON et J. EDWARDS, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 34, 1957, p. 167.
(3) R. FOULKES et O. KARDOS, *Proc. Amer Electroplating Soc.*, 43, 1956, p. 172.
(4) T. SHIMUZU et K. AZADA, *Electroplating and metal finishing*, 14, n° 4, 1961, p. 126.
(5) I. EPELBOIN et M. FROMENT, *Electrochimica Acta*, 6, 1962, p. 59.
(6) G. NOMARSKI, Communication du 20 novembre 1961, à la Société française de Physique.
(7) R. WIART, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1959.

(*C.N.R.S.* : *Laboratoire de Physique, Sorbonne*
et *Laboratoire de Chimie physique, École de Physique et Chimie,*
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *La variation du module de cisaillement des métaux ferromagnétiques en fonction de l'amplitude de déformation.* Note (*) de MM. **André Van Neste** et **Arthur Dubé**, présentée par M. Georges Chaudron.

En 1949, Boulanger [1] montrait que le frottement intérieur du fer et du nickel dépend de l'amplitude de déformation de façon caractéristique. Toutefois, cet auteur ne précisait pas la variation de module élastique correspondante. Or les différentes théories du frottement intérieur laissent prévoir une telle variation du module et nous nous sommes proposés de la mesurer simultanément avec celle du frottement intérieur.

Nous avons effectué ces mesures sur du nickel de pureté commerciale (INCO « A ») et sur du fer du type Ferrovac (0,009 % C). Des fils de 0,75 mm de diamètre et de 20 cm de longueur avaient d'abord été recuits à 1000°C pendant 1 h et refroidis en fournaise. Les mesures elles-mêmes ont été faites à l'aide d'un pendule de Kê modifié par Beaulieu [2] de façon à enregistrer la courbe de l'amplitude des oscillations de torsion libres en fonction du temps. Nous avons ainsi pu déterminer le module de cisaillement qui est proportionnel au carré de la fréquence instantanée et le frottement intérieur alors que la fréquence d'oscillation était d'environ 2,5 c/s.

La variation de frottement intérieur (*fig.* 1) est essentiellement la même pour les deux échantillons. Le frottement intérieur est faible à basse amplitude, passe par un maximum pour enfin diminuer de nouveau à une valeur très faible aux grandes amplitudes. En ceci, nos résultats confirment ceux de Boulanger.

Le module se comporte de façon analogue mais inverse, passant par un minimum pour une déformation correspondant au frottement intérieur maximal. La source des deux variations semblerait donc la même.

Comme ces variations avec l'amplitude disparaissent complètement lorsqu'on opère sous champ magnétique intense ou lorsqu'on a fait subir à l'échantillon un léger écrouissage, on peut admettre que son origine est du type ferromagnétique et n'est pas associée aux dislocations. La cause la plus probable serait le mouvement des parois de Bloch sous l'action de l'effort [[1], [3]]. Comme Kornetzki [4] l'a déjà montré dans le cas du nickel, la courbe effort-déformation lors d'un cycle mécanique se présente sous forme d'une boucle d'hystérésis et est donc analogue à la courbe B-H. La figure 2 montre schématiquement la « courbe de première déformation » et plusieurs boucles d'hystérésis mécanique d'amplitudes de déformation maximales croissantes. Aux faibles déformations, l'énergie élastique n'est pas suffisante pour causer le déplacement des parois. La perte d'énergie est donc faible et le module est essentiellement le vrai module élastique.

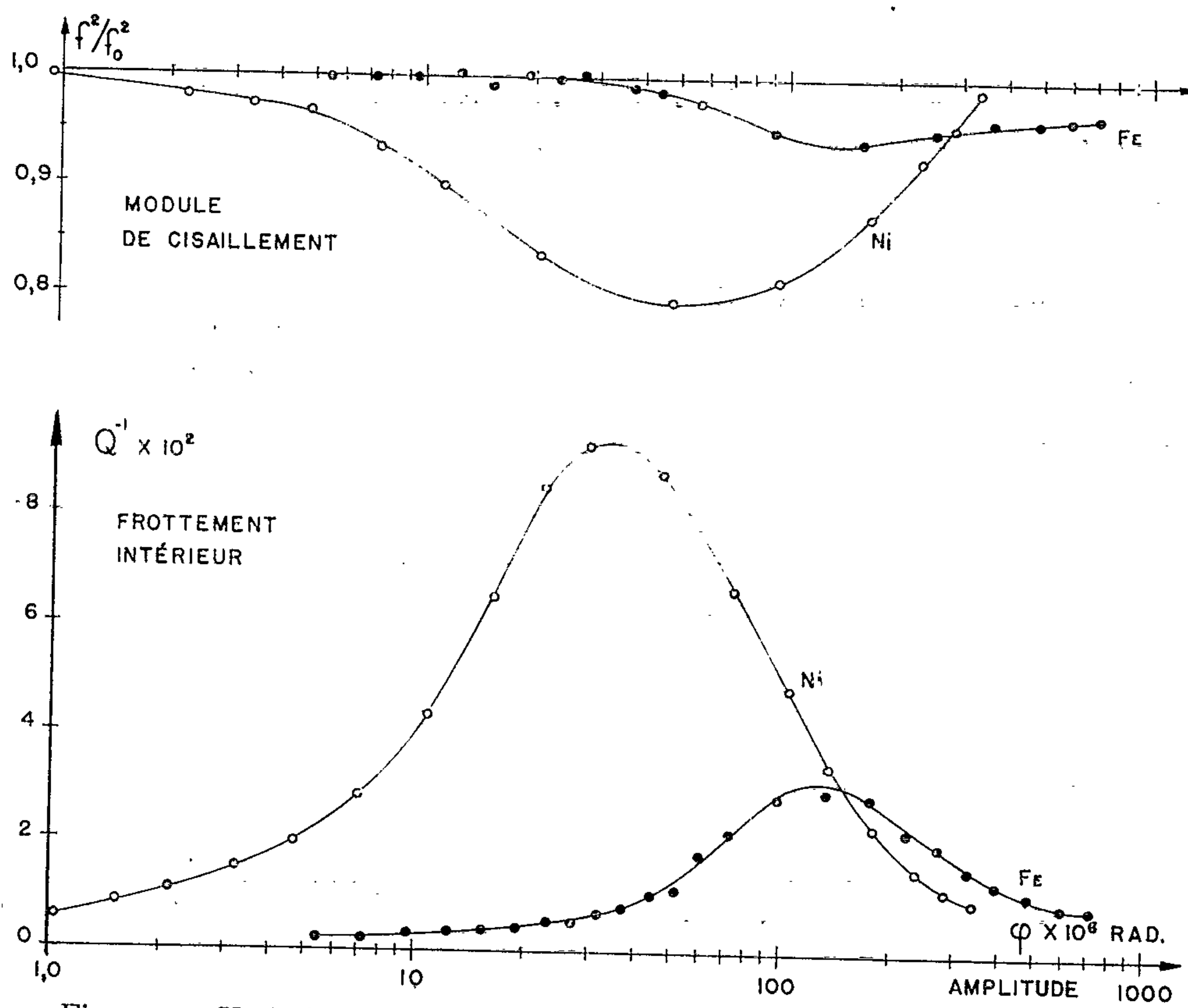


Fig. 1. — Variation du module de cisaillement et du frottement intérieur en fonction de l'amplitude de déformation pour le fer (●) et le nickel (○).

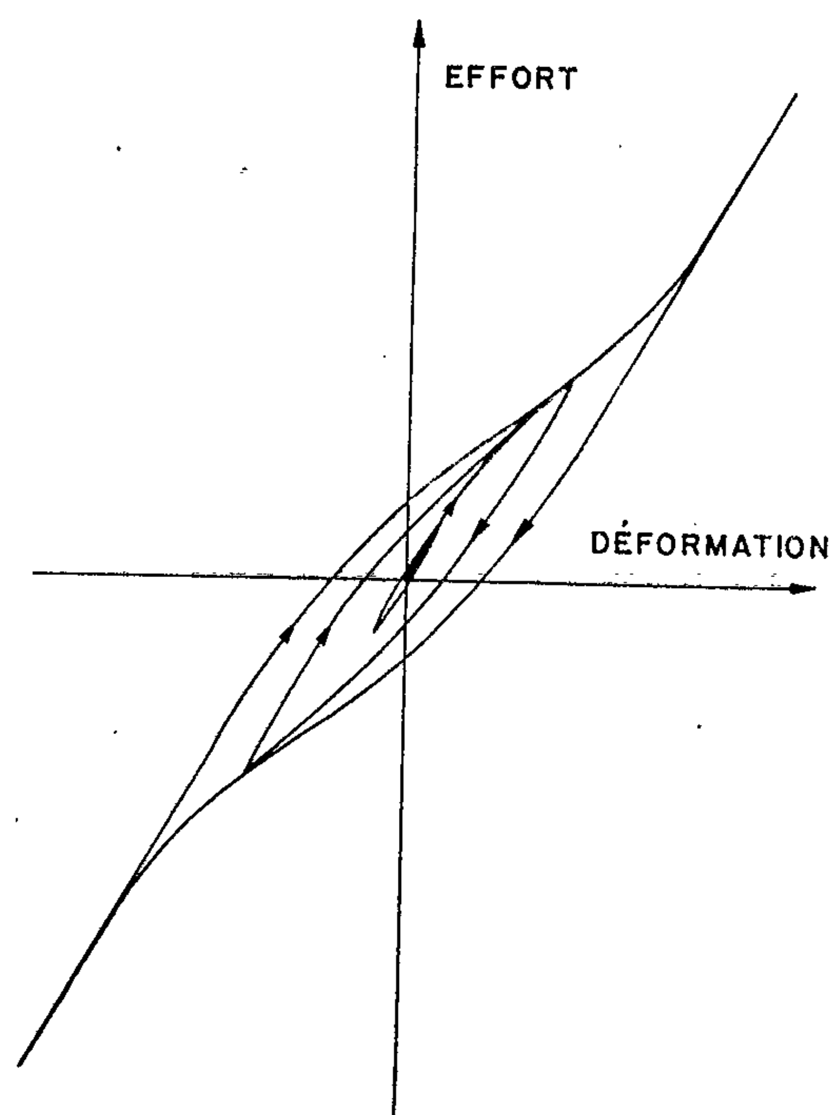


Fig. 2. — Boucles d'hystérésis mécanique (schématiques).

Aux déformations intermédiaires, les parois se déplacent; l'aire de la boucle d'hystérésis s'accroît; il y a donc augmentation de l'énergie perdue. A ces déplacements correspond une déformation liée à la magnétostriction qui s'ajoute à la déformation purement élastique. Le module s'en trouve donc diminué d'une quantité correspondante.

Au fur et à mesure que la déformation s'accroît, la réorientation des domaines tend vers un état de saturation. Dans ces conditions, l'aire de la boucle d'hystérésis et la déformation additionnelle due à la magnétostriction augmentent très lentement avec la déformation maximale (*fig.* 2). En conséquence, la perte absolue d'énergie par cycle reste essentiellement constante, tandis que la perte relative ou le frottement intérieur diminue. D'autre part, le module doit réaugmenter puisque la déformation d'origine magnétostrictive devient faible par rapport à la déformation purement élastique. Nous retrouvons donc, pour ces grandes déformations, une valeur de module tendant vers celle du module élastique vrai (*fig.* 1).

Le Conseil de Recherches pour la Défense (7510-26) a fourni les fonds nécessaires pour cette recherche.

(*) Séance du 7 mai 1962.

(1) CH. BOULANGER, *Physica*, 15, 1949, p. 266; *Revue de Métallurgie*, 46, 1949, p. 321.
(2) C. E. BEAULIEU, A. DUBÉ et G. LETENDRE, *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 558.
(3) F. DABOSI et J. TALBOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2025.
(4) M. KORNETZKI, *Ann. Physik*, (6), 2, 1948, p. 265.

(*Université Laval, Québec, Canada.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Propriétés basiques du diéthylaminoéthoxyde de sodium*. Note (*) de MM. **René Gaboriaud**, **Bernard Monnaye** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le diéthylaminoéthanol, solvant de basse permittivité relative présente un niveau de basicité moins élevé que l'éthanolamine. Cependant son sel de sodium permet d'atteindre une fonction d'acidité de 17,30.

Le β-diéthylaminoéthanol (D. A. T.) est un solvant incolore, d'odeur faible, et de permittivité relative ($D_{20} = 9,1$) bien inférieure à celle de l'amino-2-éthanol ($D_{20} = 37,2$). Si, en milieu aqueux, sa constante de dissociation est du même ordre (pK = 9,74 à 20°C), à l'état anhydre, son niveau de basicité est bien plus faible (plusieurs unités en fonction d'acidité H).

Par contre, son dérivé sodé : $(C_2H_5)_2N.CH_2CH_2ONa$ est fortement basique et est utilisé pour les transpositions de Favorsky ([1]), sans que cette propriété ait été l'objet de mesures physicochimiques, contrairement à l'aminoéthoxyde de sodium [([2]), ([3])]. De même, les propriétés du diéthylaminoéthanol, comme solvant acidobasique ne sont pas connues.

Principe des mesures. — Nous avons mesuré les constantes d'acidité relatives d'indicateurs du type $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$, en solution dans le D. A. T., définies par

$$K_{II}^{S} = \frac{K_a^S}{K_S} = \frac{|A^-|}{|AH|.|b - A^-|}$$

en présence du sel de sodium à la concentration $|b|$ par suite de l'absence de toute détermination du produit d'autoprotolyse du solvant.

Les expériences ont montré que des solutions de diéthylaminoéthoxyde de sodium de concentrations comprises entre 10^{-3} M et 0,5 M permettent d'utiliser des acides de pK (rapporté à l'eau) compris entre 13,5 et 17. Pour obtenir les coefficients d'absorption des ions correspondants, nous avons employé une méthode d'extrapolation déjà décrite à plusieurs reprises [([3]), ([4])], à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_m} = \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_m} + \frac{1}{K_{II}^{S}|b - A^-|(\varepsilon_i - \varepsilon_m)}.$$

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Dans le tableau II, nous avons indiqué les pK rapportés à l'eau, les pK_{II}^{S} ainsi déterminés ainsi que la différence : $X = pK_{eau} - pK_{II}^{S}$.

Pour la plupart des acides, la variation de l'acidité dans l'eau à celle dans le D. A. T. est très voisine de X = 17,33 sensiblement indépendante de l'indicateur, comme il a déjà été observé dans d'autres cas pour les mêmes indicateurs [([2]), ([3]), ([4])]. Par contre, pour deux d'entre eux

TABLEAU I.

Indicateurs.	pK_{eau}.	λ (Å).	$10^4.\varepsilon_i$.	K_H (mole.kg^{-1}).
Nitro-4 diphénylamine	17,00	4 900	3,0	2,20
Dinitro-2.4 aniline	15,80	5 100	1,1	31,0
Nitro-3 carbazole	15,10	4 600	1,25	180
Dinitro-4.4' diphénylamine	14,96	5 600	5,5	480
Dinitro-2.4 diphénylamine	14,65	5 000	1,2	1 040
Nitro-4 phénylhydrazone de l'acétophénone	15,26	5 400	3,7	130
Nitro-4 phénylhydrazone du benzaldéhyde	14,65	5 400	4,35	475
Dinitro-2.4 phénylhydrazone de la benzophénone	14,44	5 000	1,45	770

(Les indicateurs ont été utilisés à des concentrations de l'ordre de 10^{-5}.)

(dinitro-4.4' et dinitro-2.4 diphénylamine) cette variation est plus forte (X = 17,65) et ne peut être expliquée par une incertitude expérimentale, alors que dans les autres solvants ces deux produits suivent les mêmes lois que les autres acides. Ce comportement anormal peut être dû à la formation de complexes d'association avec le solvant, mais plus probablement à la basse permittivité relative du D. A. T. qui pertuberait les équilibres ioniques.

TABLEAU II.

Indicateurs.	pK_{eau}.	pK_H^S.	X.
Nitro-4 diphénylamine	17,00	— 0,34	17,34
Dinitro-2.4 aniline	15,80	— 1,49	17,29
Nitro-3 carbazole	15,10	— 2,25	17,35
Dinitro-4.4' diphénylamine	14,96	— 2,68	17,64
Dinitro-2.4 diphénylamine	14,65	— 3,02	17,67
Nitro-4 phénylhydrazone de l'acétophénone	15,26	— 2,11	17,37
Nitro-4 phénylhydrazone du benzaldéhyde	14,65	— 2,67	17,32
Dinitro-2.4 phénylhydrazone de la benzophénone	14,44	— 2,89	17,33

Il est possible de calculer directement la fonction d'acidité des solutions de diéthylaminoéthoxyde de sodium par la formule

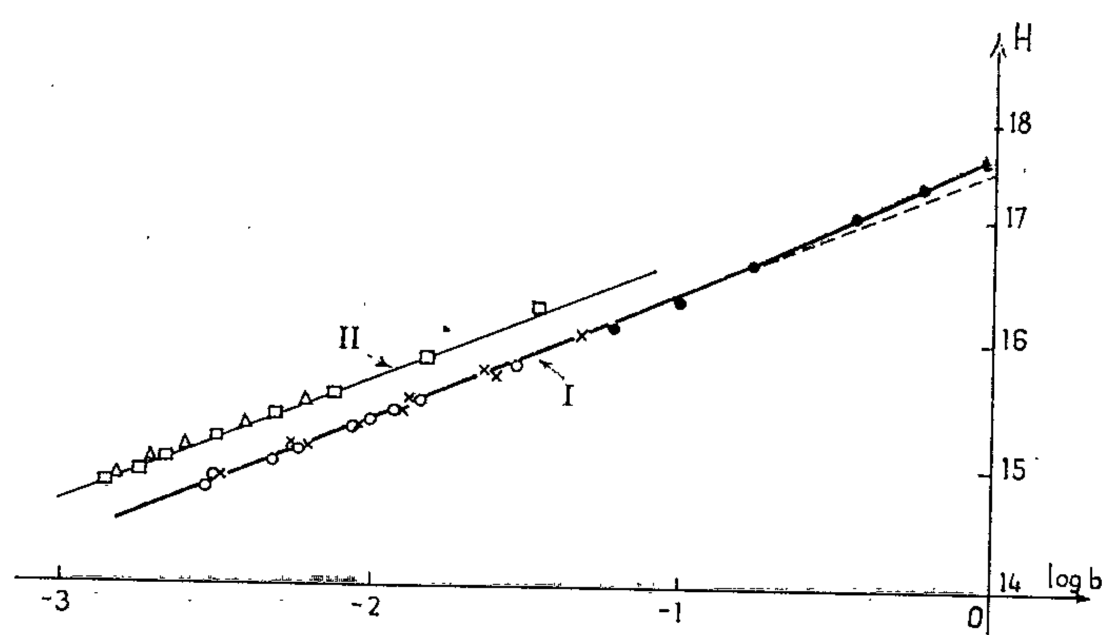
$$H = pK_{eau} + \log\frac{|A^-|}{|AH|}.$$

Les différentes valeurs obtenues à l'aide des acides de comportement normal ($pK_{eau} - pK_H^S = 17,35$) ont été représentées sur la figure 1. Les différents points se placent sur une même droite pour tous les acides, tant que concentrations et activités peuvent être confondues, c'est-à-dire jusque vers $b = 10^{-1}$ M. Pour des solutions plus concentrées, la fonction

d'acidité croît plus fortement, et, au delà de 1 M, les solutions du dérivé sodé sont trop visqueuses pour permettre une utilisation pratique.

La valeur de la fonction d'acidité d'une solution d'activité I en diéthylaminoéthoxyde de sodium, obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe est : 17,35, alors qu'une solution de concentration I (mole.kg^{-1}) donne une valeur légèrement supérieure : H = 17,50.

Remarque. — Les deux dinitrodiphénylamines, de comportement anormal, conduisent à des valeurs de H légèrement plus élevées qui se situent néanmoins sur une droite de pente analogue, et voisine de l'unité, ce qui semble indiquer une dissociation totale du dérivé sodé en solution. Ce fait est inattendu pour un solvant où les associations en paires d'ions devraient être prédominantes.



Courbe II : dinitrodiphénylamines.
Courbe I : autres acides.

Le diéthylaminoéthoxyde de sodium permet d'obtenir des solutions dans le D. A. T. de fonction d'acidité 17,50 (en solution de molalité I) et est donc plus basique que l'éthoxyde de sodium (16,44) et un peu moins que l'aminoéthoxyde de sodium (17,96). Sur ce dernier, il présente l'avantage de provenir d'une base tertiaire, moins réactive sur les différents solutés.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) M. Verrier, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1863.

(2) F. Masure et R. Schaal, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1138.

(3) C. Jacquinot-Vermesse et R. Schaal, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3679.

(4) R. Schaal et C. Gadet, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2154.

(*Collège Scientifique Universitaire de Rouen, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Présence de l'acide α-méthylmalique dans les vins.* Note (*) de Mme **Voula Dimotaki-Kourakou**, présentée par M. René Fabre.

Grâce à une nouvelle méthode de dosage de l'acide α-méthylmalique ou citramalique, il est prouvé que cet acide est un constituant des vins naturels. Il est produit au cours de la fermentation alcoolique aux dépens des sucres.

A l'aide d'une colonne d'échangeur fortement anionique Dowex 1 × 2 sous forme d'acétate, nous avons pu réaliser une bonne séparation des acides organiques des vins, fait qui nous a permis de constater par chromatographie sur papier (1) la présence de cinq acides inconnus dont l'un, élué en même temps que l'acide malique, s'oxyde en acétone.

Cet acide n'est autre que l'acide citramalique dont la présence dans les milieux de fermentation a été prévue par Genevois (2) et bien mis en évidence par Carles (3) par chromatographie sur papier.

Nous avons ensuite étudié les conditions d'une séparation complète des acides citrique et citramalique à l'aide des échangeurs d'anions et nous avons précisé les conditions pour le dosage de l'acide citramalique par oxydation permanganique et titrage iodométrique de l'acétone formée.

Nous avons appliqué cette méthode à une série de moûts et de vins grecs et nous avons suivi la formation de l'acide citramalique au cours de la fermentation alcoolique de moûts naturels et de moûts pasteurisés et ensemencés avec différentes espèces de levures.

Nous avons également envisagé la question de son origine à l'aide du glucose marqué que nous avons ajouté à un moût ensemencé par une culture de *Saccharomyces oviformis*.

Après séparation, à l'aide de la résine Dowex 1 × 2, des acides du vin issu de ce moût, les différentes fractions d'éluat sont soumises à l'analyse chromatographique sur papier (1). Ensuite nous avons obtenu le radiogramme en laissant le chromatogramme en contact avec un film radiographique pendant 20 jours. Seules les taches des acides marqués c'est-à-dire des acides formés aux dépens du glucose sont développées sur le radiogramme.

D'après nos résultats, certaines opinions sur la nature des acides des vins doivent être révisées.

L'acide citramalique existe dans les vins examinés en quantités variant de 70 à 180 mg/l. Sa présence provoque une erreur par excès dans le dosage de l'acide citrique selon la méthode Kogan-Peynaud (4), parce qu'il s'oxyde lui aussi en acétone.

Au cours de la fermentation alcoolique, la teneur en acide citrique n'augmente pas, comme on le croyait autrefois [(5), (6), (7), (8)]. En réalité c'est la formation d'acide citramalique qui provoque cette augmentation

apparente de l'acide citrique, lorsqu'on le dose selon la méthode de Kogan-Peynaud.

La formation d'acide citramalique au cours de la fermentation alcoolique est proportionnelle à la quantité des sucres fermentés, et dépend des espèces de levures qui réalisent cette fermentation. La teneur en acide citrique ne change guère.

Tout au contraire, la teneur en acide citrique diminue au cours de la fermentation malolactique, pour devenir finalement nulle, mais la teneur en acide citramalique ne change pas.

Ces deux dernières observations ne confirment pas l'hypothèse selon laquelle l'acide citramalique provient de la décarboxylation bactérienne de l'acide citrique ([3]). Au contraire, ces observations, et surtout la présence de la tache de l'acide citramalique sur le radiogramme, nous donnent le droit de soutenir que cet acide est un produit secondaire de la fermentation et qu'il doit figurer dans l'équation des produits secondaires proposée par Genevois [([2]) et ([9])], en y remplaçant l'acide citrique.

(*) Séance du 28 mai 1962.

([1]) M. MACHEBŒUF, Mme R. J. CHEFTEL et R. MUNIER, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 33, 1951, p. 840.

([2]) L. GENEVOIS, *Ind. agr. alim.*, 66, 1949, p. 329.

([3]) J. CARLES, Mme M. LAMAZOU BETBEDER et R. PECH, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2160.

([4]) J. RIBEREAU-GAYON et E. PEYNAUD, *Analyse et Contrôle des Vins*, Paris, 1958, p. 131.

([5]) E. PEYNAUD, *Contribution à l'étude biochimique de la maturation des raisins et de la composition des vins.* (*Thèse Ing.-Doct.*, Bordeaux, 1946.)

([6]) L. GOBIS, *Ann. Sper. Agrar.*, 4, 1950, p. 569.

([7]) A. K. RODOPOULO, *Vinodelie i Vinogradarstvo*, 12, 1952, p. 8.

([8]) Mlle V. KOURAKOU, *Contribution à l'étude des variations de l'acidité des moûts au cours de la fermentation.* (*Thèse Doct. Sciences*, Athènes, 1958.)

([9]) Mlle M. LAFON, *Contribution à l'étude de la formation des produits secondaires de la fermentation alcoolique.* (*Thèse Doct. Sciences*, Bordeaux, 1956.)

(*Institut du Vin, Athènes, Laboratoire de chimie analytique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de composés d'addition à partir des solutions alcooliques de* ClLi *et de* Cl_2Cu. Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Jean-Loup Burgaud**, présentée par M. Paul Pascal.

Un certain nombre de composés nouveaux d'addition ont été obtenus à partir des solutions de chlorure de lithium et de chlorure cuivrique dans l'éthanol. L'existence d'autres dérivés a été précisée.

Les préparations sont faites en atmosphère anhydre (boîte à gants) avec des réactifs purs et secs (teneur en eau de l'alcool, < 0,02 %; du ClLi < 0,1 %; de NH_3, < 0,2 %; du ClL_2Cu, < 0,1 %; impuretés du ClLi, < 0,05 % et traces pour l'éthanol et le chlorure de cuivre).

Quand une phase solide apparaît, il sera fait une analyse radiocristallographique (cliché de poudres) et une analyse élémentaire (le cuivre sera dosé par iodométrie, le chlorure par précipitation du chlorure d'argent et l'ammoniac par acidimétrie).

Étude des réactions. — *Action de l'éthanol sur* ClLi. — Le chlorure de lithium est susceptible de s'associer au solvant pour donner un solvate ClLi, $4C_2H_5OH$, qui présente une fusion non congruente à 20°,4 [1]. Les cristaux sont translucides, clivables comme du mica, mous et très efflorescents. On a enregistré le diagramme de rayons X de ce solvate. L'étude aux rayons X du dérivé partiellement décomposé montre qu'il ne se forme pas de composés d'addition intermédiaire : il perd les quatre molécules d'éthanol associées pour donner le sel anhydre.

Il existe de nombreux ammoniacates du chlorure de lithium. Si l'on fait agir un courant de gaz ammoniac sec sur une solution saturée de chlorure de lithium dans l'éthanol, le gaz ammoniac se dissous avec dégagement de chaleur, et il apparaît peu à peu un précipité peu abondant de cristaux mous, en forme d'aiguilles. Les cristaux sont translucides et très efflorescents, dès qu'ils sont séparés de l'eau mère. L'analyse aux rayons X montre qu'ils ne renferment ni le sel anhydre, ni le composé d'addition ClLi, $4C_2H_5OH$. L'analyse élémentaire indique qu'on a un dérivé d'addition nouveau qui répond à la formule ClLi, $2NH_3$, C_2H_5OH.

Action de l'aldéhyde salicylique. — L'aldéhyde utilisée sera celle du commerce qui sera redistillée à deux reprises. On a alors un liquide incolore dans lequel on dissout le chlorure de lithium. La dissolution n'est pas accompagnée d'un phénomène thermique important, et il se forme peu à peu une phase solide blanche, légèrement teintée en jaune qui, étudiée aux rayons X, ne renferme pas de sel anhydre. Or, le chlorure de lithium n'est pas susceptible de réagir sur l'aldéhyde en le décomposant, il y a donc eu combinaison de sel avec le solvant et formation d'un dérivé d'addition, qui, d'après l'analyse élémentaire répond à la formule ClLi, $C_7H_6O_2$. Ce composé ne paraît pas avoir été isolé auparavant.

En milieu d'alcool éthylique, l'action de l'aldéhyde salicylique conduit également au dérivé ci-dessus.

La littérature nous indique [(2), (3)] l'existence d'un solvate entre le chlorure cuivrique et l'éthanol : $Cl_2Cu, 2C_2H_5OH$. Il s'obtient par refroidissement d'une solution concentrée du sel dans le solvant et se présente sous forme de petits cristaux allongés vert jaune qui, laissés à l'air, perdent rapidement tout l'alcool associé. Son spectre de rayons X a été enregistré, il est tout différent de celui du sel anhydre.

Il existe, d'après la littérature [(4), (5), (6)], des sels doubles solvatés du chlorure de lithium et du chlorure de cuivre (avec l'eau, l'acide formique et l'acétonitrile). Nous avons pensé que des composés similaires pourraient exister avec l'éthanol. En fait, nous n'avons pas pu mettre en évidence des sels doubles solvatés avec ce solvant.

Suivant les proportions respectives des deux sels (le rapport des concentrations, $ClLi/Cl_2Cu$ variant de 1/2 à 2), les phases solides qui apparaissent semblent être, à la température ordinaire, des mélanges de certains des composés suivants : Cl_2Cu-Cl_2Cu, $2C_2H_5OH$-$ClLi$-$ClLi$, $4C_2H_5OH$.

Il existe de très nombreux ammoniacates du chlorure cuivrique, certains étant plus ou moins hydratés. Si nous faisons barboter du gaz ammoniac sec dans une solution saturée de chlorure de cuivre dans l'éthanol, il apparaît un précipité vert qui très rapidement vire au bleu très franc caractéristique des solutions ammoniacales de ce sel. La dissolution du gaz est fortement exothermique. L'analyse aux rayons X montre que cette phase solide ne renferme ni sel anhydre, ni son solvate avec l'éthanol. L'analyse élémentaire indique qu'il contient de l'éthanol et que ce composé d'addition nouveau répond à la formule $Cl_2Cu, 5NH_3, 2C_2H_5OH$. C'est un corps efflorescent, bleu intense qui, laissé à l'air, perd l'alcool et une partie de l'ammoniac associés pour donner $Cl_2Cu, 2NH_3$, vert, stable jusqu'à des températures élevées, qui est le produit de décomposition des ammoniacates du chlorure de cuivre.

Enfin, l'action de l'ammoniac gazeux sec sur des mélanges équimoléculaires de chlorure cuivrique et de chlorure de lithium dans l'éthanol (obtenu par réunion des solutions saturées de ClLi et de Cl_2Cu) laisse apparaître les mêmes phénomènes que dans le cas précédent avec précipitation du composé d'addition $Cl_2Cu, 5NH_3, 2C_2H_5OH$. Tout le chlorure de lithium présent reste en solution.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) J.-L. Burgaud, *Thèse*, Paris, 1962.
(2) E. Bodker, *Z. Phys. Chem.*, 22, 1897, p. 506.
(3) Ricketts et Culbertson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 4002.
(4) Sitzber, *Akad. Wien.*, 101, 1892, p. 599.
(5) Chassevant, *Comptes rendus*, 113, 1892, p. 649.
(6) Schreinmakers et Noorduyn, *Chem. Weekbl*, 15, 1918, p. 118.

(*Centre de Recherches de Chimie de l'École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les orthophosphates acides du glucinium.* Note (*) de M. **Pierre Silber** et Mlle **Sylvie Jaulmes**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation et identification par leurs diagrammes de poudres des phosphates $BeHPO_4$, $1H_2O$, $Be(PO_4H_2)_2$ et $Be(PO_4H_2)_2$, $1H_2O$. Thermolyse de ces trois solides. Système $Be(PO_4H_2)_2$-$H_2O_{vap.}$.

Les orthophosphates acides du glucinium sont encore mal connus [1]. Récemment, Boullé et Sallier-Dupin [2] ont préparé et étudié la pyrolyse d'un phosphate monoacide amorphe de formule $BeHPO_4$, 1,3 H_2O. Les résultats que nous avons enregistrés de notre côté confirment les conclusions de ces auteurs, à savoir : obtention de masses amorphes qui, chauffées, donnent du diphosphate $Be_2P_2O_7$ susceptible d'exister sous plusieurs formes cristallines.

Nous avons constaté de plus que sous vide et en présence d'anhydride phosphorique, la teneur en eau de ces masses, variable au moment de leur obtention, tend vers une limite inférieure fixe qui correspond à la formule $BeHPO_4$, 1 H_2O. Abandonnés sous vide, certains échantillons de cette composition cristallisent sans variation de poids; d'autres restent amorphes. Lorsqu'elle intervient, la cristallisation n'est généralement décelable aux rayons X qu'après un an à 18 mois. Trois mois suffisent dans des cas isolés. Mais deux années de vieillissement sont nécessaires en moyenne pour l'obtention de diagrammes Debye-Scherrer nets dans lesquels les intensités relatives des raies sont bien définies (tableau I).

Nous avons comparé la thermolyse du sel cristallisé à celle du produit amorphe de même composition. Dans les deux cas, la décomposition se représente globalement par la réaction



$$2\,BeHPO_4,\ 1\,H_2O \rightarrow Be_2P_2O_7 + 3\,H_2O\nearrow$$

Aucune phase cristalline nouvelle n'a été décelée aux rayons X entre 200 à 230°C d'une part, où le réseau des cristaux de $BeHPO_4$, 1 H_2O mis en œuvre s'écroule, et 350°C d'autre part, température à partir de laquelle le réseau du diphosphate final commence à s'organiser.

Dans le cas du phosphate diacide de glucinium, qui n'a fait l'objet d'aucune publication récente à notre connaissance, nous avons réussi à isoler et à caractériser par leurs diagrammes de poudres le sel anhydre et l'hydrate $Be(PO_4H_2)_2$, 1 H_2O (tableaux II et III respectivement).

Le sel anhydre se prépare comme suit : évaporation sous pression réduite et à une température inférieure à 30°C d'une solution aqueuse limpide

Diagrammes de poudres établis au diffractomètre à compteur.
Rayonnement CuK_{α}.

Distances réticulaires (*d*) en angströms. Intensités relatives (I_r) rapportées dans chaque cas à la raie la plus forte d'intensité 100. L'intensité des raies faibles (f) n'a pas été chiffrée.

I. $BeHPO_4$, $1H_2O$.

d.	I_r.	*d*.	I_r.	*d*.	I_r.
7,19	f	2,70	f	1,875	f
5,12	50	2,54	50	1,850	f
4,50	10	2,32	10	1,833	f
3,91	25	2,263	25	1,798	10
3,69	f	2,165	f	1,723	f
3,60	100	2,097	10	1,691	f
3,29	40	2,052	10	1,643	10
3,22	30	2,034	10	1,607	20
3,18	25	1,983	15		
3,04	20	1,901	10		

II. $Be(PO_4H_2)_2$.

d.	I_r.	*d*.	I_r.	*d*.	I_r.	*d*.	I_r.
5,90	f	3,12	f	2,36	15	1,886	f
5,40	f	3,04	f	2,32	10	1,836	10
4,59	30	2,98	f	2,27	f	1,812	10
3,95	80	2,94	f	2,235	f	1,744	10
3,84	20	2,87	10	2,204	f	1,682	10
3,70	40	2,80	15	2,174	f	1,609	15
3,66	50	2,72	10	2,134	10		
3,61	60	2,69	f	2,074	10		
3,37	f	2,60	f	1,988	20		
3,25	100	2,41	f	1,912	f		

III. $Be(PO_4H_2)_2$, $1H_2O$.

d.	I_r.	*d*.	I_r.	*d*.	I_r.
6,41	10	2,79	25	1,822	f
4,82	f	2,62	50	1,773	10
4,46	f	2,32	f	1,745	15
4,04	100	2,29	15	1,726	f
3,72	50	2,27	10	1,685	f
3,67	80	2,060	f	1,651	10
3,30	10	2,013	f	1,609	f
3,14	75	1,951	f	1,591	f
2,94	10	1,872	f	1,579	10
2,90	25	1,847	15		

obtenue par dissolution d'hydroxyde de glucinium dans de l'acide orthophosphorique et dans laquelle le rapport atomique P/Be est légèrement supérieur à 2. Les cristaux décantés sont lavés à l'éther éthylique, puis séchés sous vide sur anhydride phosphorique. Analyse chimique et perte

d'eau à la calcination permettent d'attribuer la formule $Be(PO_4H_2)_2$ à la poudre cristalline blanche ainsi obtenue.

L'hydratation de ce sel anhydre a été étudiée par deux méthodes qui se complètent et se recoupent :

a. pesée continue en soumettant des échantillons à l'action d'un courant d'air de débit constant et de teneur en vapeur d'eau fixe au cours d'une même expérience;

b. établissement d'isothermes d'hydratation en vase clos. Les résultats sont contrôlés par radiocristallographie. Voici nos conclusions :

1° De 0 à 20°C, les deux méthodes révèlent la formation d'un seul hydrate : $Be(PO_4H_2)_2, 1 H_2O$.

2° Le sel anhydre commence à fixer de la vapeur d'eau sous une tension inférieure au millimètre de mercure. Son hydratation doit être menée progressivement. Sinon, des gouttelettes de solution apparaissent prématurément et perturbent les équilibres en vase clos.

3° Les échantillons secs de teneur en eau inférieure à celle du monohydrate possèdent toutes les raies X principales de cet hydrate et du sel anhydre.

3° A 20°C, le monohydrate est stable sous des tensions de vapeur d'eau allant de 1,4 à 4,3 mm de mercure.

4° La déliquescence intervient pour des tensions supérieures à 4,3 mm de mercure.

5° Un échantillon de monohydrate, mouillé par de la solution saturante, possède toutes les raies X importantes de cet hydrate. Et il n'apparaît pas de raies nouvelles. Nous n'avons pas retrouvé d'hydrate plus riche, comme par exemple $Be(PO_4H_2)_2, 2 H_2O$ signalé par Travers et Perron (³).

De 0 à 20°C, le système $Be(PO_4H_2)_2$-H_2O_{vap} est donc simple; il met en cause un seul hydrate : $Be(PO_4H_2)_2, 1 H_2O$.

La pyrolyse du phosphate diacide et de son hydrate, tous deux très fragiles, donne du métaphosphate de glucinium. Commencée entre 30 et 50°C, la décomposition est terminée vers 550°C.

Les masses réactionnelles sont amorphes aux rayons X entre 220 et 400°C, que le produit initial soit le phosphate $Be(PO_4H_2)_2$ ou son monohydrate. Au-dessus, c'est le réseau d'un métaphosphate de glucinium qui s'organise petit à petit à mesure que la température s'élève.

Nous avons constaté que le métaphosphate de glucinium est susceptible d'exister sous plusieurs formes cristallines. Une étude particulière lui sera consacrée.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(¹) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, IV, 1958, p. 95.

(²) BOULLÉ et SALLIER-DUPIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2984 et 254, 1962, p. 122.

(³) TRAVERS et PERRON, *Ann. Chim.*, (10), 1, 1923, p. 320.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 8, rue de l'École-Normale, Montpellier.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Systèmes formés par le sulfure de lanthane* La_2S_3 *avec les sulfures* MS *des métaux divalents.* Note (*) de MM. **Jean Flahaut, Louis Domange** et Mme **Madeleine Patrie**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après avoir étudié les systèmes formés par le sulfure d'yttrium Y_2S_3 avec les sulfures des métaux divalents ([1]), nous avons entrepris une étude comparable avec les sulfures de la série des lanthanides, et en premier lieu avec le sulfure de lanthane.

Systèmes formés par La_2S_3 *avec* CaS, SrS, BaS *et* PbS. — Ces quatre systèmes se révèlent absolument comparables entre eux. Ils sont caractérisés par l'existence de combinaisons de formule générale MLa_2S_4, et par la présence d'une solution solide entre ces composés et le sulfure de lanthane.

Les composés MLa_2S_4, qui sont décrits ici pour la première fois, sont cubiques, du type Th_3P_4 ; les paramètres, les masses spécifiques calculées et les densités mesurées sont reproduites dans le tableau suivant :

	a (Å).	*d* cal.	*d* (°C).
$CaLa_2S_4$	8,677	4,54	4,48
$SrLa_2S_4$	8,790	4,83	4,69
$BaLa_2S_4$	8,917	5,09	4,97
$PbLa_2S_4$	8,773	6,03	5,82

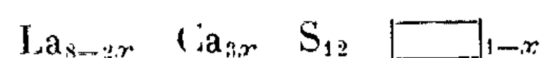
Le sulfure La_2S_3 possède une variété γ stable à haute température, appartenant à ce même système cristallin, mais lacunaire en cations ([2]). On peut donc envisager l'existence de domaines d'homogénéité entre $La_2S_3\,\gamma$ et les composés MLa_2S_4 précédents. Nous avons préparé, dans le cas de CaS, SrS et BaS des mélanges en proportions diverses de $La_2S_3\,\gamma$ et de MLa_2S_4 et constaté une variation linéaire du paramètre *a* en fonction de la composition. Ces études ont été faites à la température de 1 300°C, les produits étant trempés après le chauffage.

La figure 1 reproduit la variation observée dans le cas du système La_2S_3-SrS.

A température moins élevée, les solutions solides ont une étendue limitée. Nous poursuivons l'étude de ces diagrammes.

Remarquons, d'autre part, qu'il n'existe pour les cations de la structure type Th_3P_4 qu'une seule position générale, à 12 atomes. De plus, aucune raie supplémentaire ne peut être observée sur les diagrammes de rayons X des composés MLa_2S_4. Les cations M^{2+} et La^{3+} sont donc distribués de façon désordonnée sur les sites d'un même réseau.

Les mesures de densité ont été effectuées pour diverses compositions du système La_2S_3-CaS. Elles confirment que la solution solide est lacunaire en cations, et s'écrit :

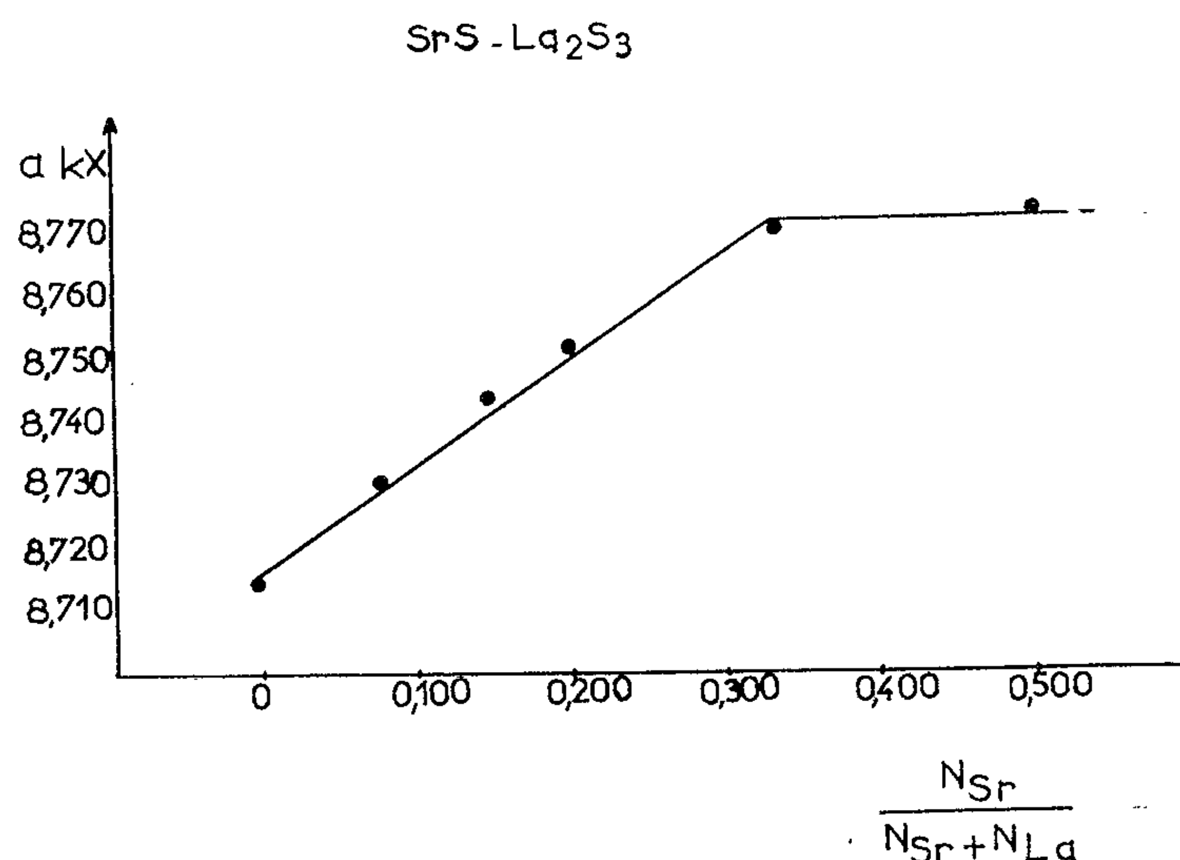


$$La_{8-2x}\ Ca_{3x}\ S_{12}\ \square_{1-x}$$

x variant entre o (pour La_2S_3) et 1 (pour Ca La_2S_4).

Il en est certainement de même pour les autres systèmes.

La comparaison des systèmes ci-dessus avec ceux que nous avons antérieurement étudiés, et dans lesquels le sulfure d'yttrium prenait la place du sulfure de lanthane, met en évidence la nette différence suivante :



L'addition de Y_2S_3 à MgS, MnS, CaS et PbS entraîne la formation de domaines d'homogénéité de grande étendue, cubiques, du type NaCl ([3]). Au contraire, l'addition de La_2S_3 à ces mêmes sulfures ne provoque aucune variation de leur paramètre, ce qui exclut la formation de solutions solides type NaCl.

Systèmes formés par La_2S_3 *avec* MnS, CrS *et* FeS. — Ces trois systèmes forment, comme les quatre précédents, un groupe extrêmement homogène. Ils sont caractérisés par l'existence de composés MLa_2S_4 appartenant tous à un même type cristallin, que nous n'avons pu identifier. Nous avons mesuré les densités suivantes :

$MnLa_2S_4$: 4,64 ; $CrLa_2S_4$: 4,60 ; $FeLa_2S_4$: 4,70.

L'addition de petites quantités des sulfures FeS et CrS au sulfure de lanthane n'entraîne aucune variation du paramètre de ce dernier. Au contraire, l'addition d'une petite quantité de MnS à $La_2S_3\gamma$ provoque

une contraction de son paramètre. La solution solide formée à 1 300° est très étroite puisqu'elle ne s'étend qu'entre les compositions La_2S_3 et $La_2Mn_{0,11}S_{3,11}$.

Par ce comportement particulier, le sulfure de manganèse établit un lien entre ces deux groupes de systèmes, en accord d'ailleurs avec les propriétés classiques du manganèse.

Système formé par La_2S_3 *avec* MgS. — En chauffant jusqu'à 1 400° un mélange en diverses proportions des sulfures constituants, aucun composé défini n'a pu être isolé. On observe par contre une solution solide d'étendue très limitée au voisinage immédiat de $La_2S_3\gamma$. A 1 300°, elle est comprise entre les compositions La_2S_3 et $La_2Mg_{0,11}S_{3,11}$.

L'existence de cette solution solide limitée permet de rapprocher le sulfure de magnésium du sulfure de manganèse.

La formation des combinaisons MLa_2S_4 que nous venons de décrire peut être reliée aux rayons des cations M^{2+}, ainsi qu'il ressort du tableau suivant :

Cations......	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Cr^{2+}	Ca^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Rayons......	0,78	0,79	0,80	0,81	1,02	1,15	1,19	1,36
	Pas de combin.	Composés MLa_2S_4 isotypes			Composés MLa_2S_4 cubiques, type Th_3P_4			

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) J. Flahaut, L. Domange et Mme Patrie, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 105 et 1887; 1962, p. 157 et 159.

(2) M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, Mme M. Patrie et Mlle M. Guittard, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 221.

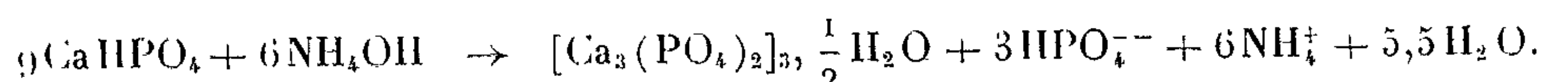
(3) J. Flahaut, L. Domange et Mme M. Patrie, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1454.

CHIMIE MINÉRALE. — *Comportement du phosphate bicalcique anhydre en milieu hydroammoniacal.* Note (*) de MM. **Paul Rogez** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Chaudron.

En milieu hydroammoniacal le phosphate bicalcique anhydre se transforme très lentement en phosphate tricalcique et des ions phosphoriques apparaissent en solution. Contrairement au phosphate bicalcique hydraté le pH et la concentration en ions ammonium influent relativement peu sur cette évolution.

Le comportement dans l'ammoniaque du phosphate bicalcique anhydre a été étudié par la méthode utilisée pour le phosphate bicalcique hydraté (1). Le sel anhydre est préparé, comme le sel hydraté, par double décomposition entre le chlorure de calcium et le phosphate disodique en solution chlorhydrique, mais à la température de 100° et à un pH de 4 à 5. Après filtration, trois lavages sont effectués par une solution froide et diluée d'acide phosphorique de pH 3, puis deux autres par de l'alcool absolu. Les petits cristaux sont séchés à l'air, puis broyés et traités une nouvelle fois comme précédemment.

La figure 1 représente en fonction du temps, l'évolution de 1,974 g (450 mg de phosphore) de sel dans 50 ml d'une solution d'ammoniaque N/2 en portant en ordonnées les quantités de phosphore présent dans les différentes phases. Les courbes montrent le phosphore sous forme de phosphate bicalcique anhydre (da) de phosphate tricalcique (t) et d'ions phosphoriques (sol.). Le tiers du phosphore mis en jeu se retrouve en solution en fin de transformation et le reste à l'état de phosphate tricalcique. Le mécanisme de la transformation est analogue à celui décrit à propos du sel hydraté mais des différences essentielles interviennent quant à la cinétique de transformation et à la nature de la phase solide :

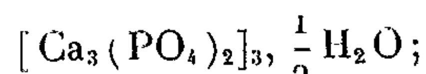


$$9CaHPO_4 + 6NH_4OH \rightarrow [Ca_3(PO_4)_2]_3, \tfrac{1}{2}H_2O + 3HPO_4^{--} + 6NH_4^+ + 5{,}5H_2O.$$

— le temps de transformation totale est beaucoup plus long : de l'ordre de 200 h au lieu d'une dizaine d'heures pour le sel hydraté;

— l'allure de la courbe de transformation du sel anhydre est très différente : par rapport au temps total de transformation, la période préliminaire est ici relativement courte;

— le phosphate tricalcique formé a été identifié à



$$[Ca_3(PO_4)_2]_3, \tfrac{1}{2}H_2O;$$

— la courbe du pH de la solution décroît constamment et ne présente plus de palier durant la période préliminaire.

Pour des concentrations en ammoniaque N/4, N et 2 N, les résultats restent les mêmes que pour des concentrations N/2 quant aux produits

formés et à la vitesse de transformation, cependant la durée totale est diminuée de quelques heures. Pour une concentration d'ammoniaque 3 N (*fig.* 2) du phosphate ammoniacocalcique $CaNH_4PO_4$, H_2O se forme intermédiairement puis s'hydrolyse à son tour, pour donner les mêmes composés que précédemment, mais seulement après 350 h.

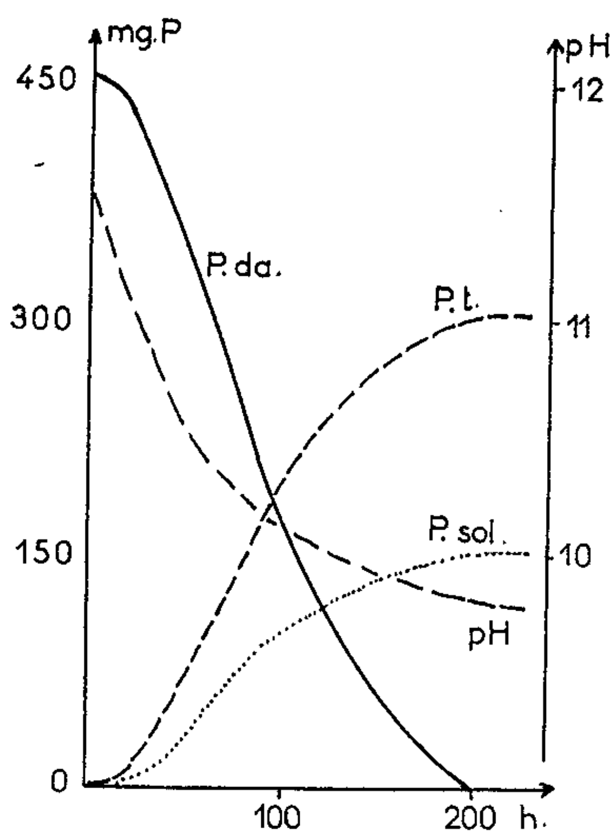


FIG.1

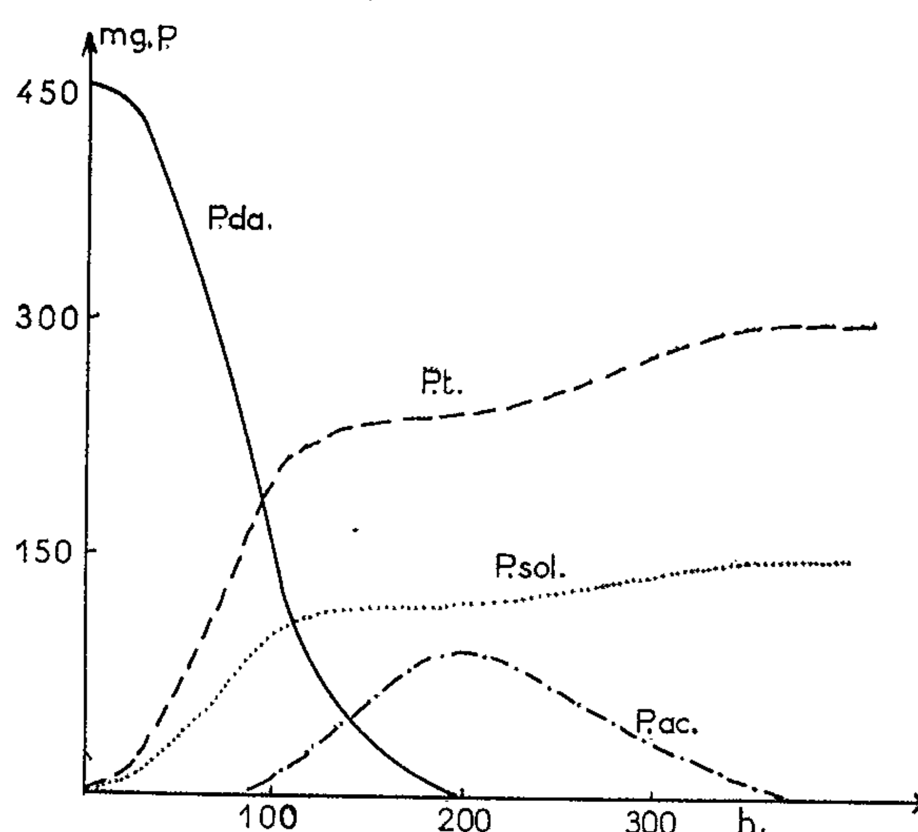


FIG.2

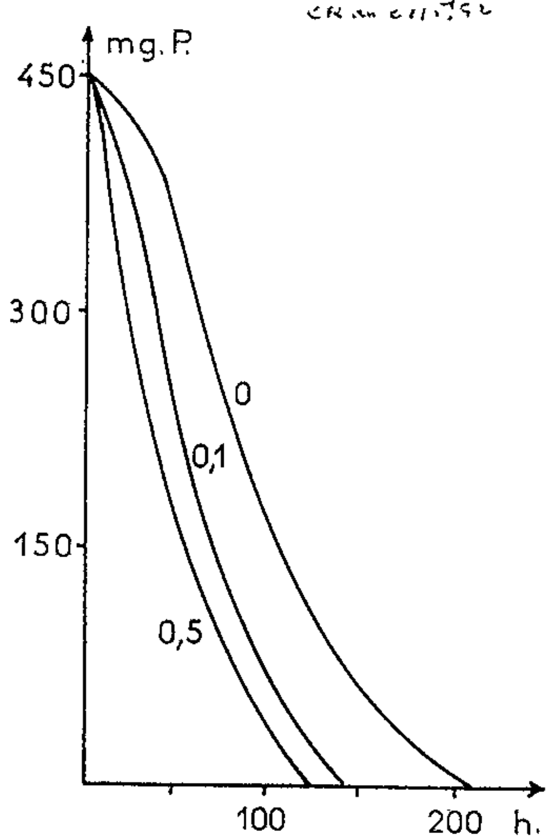


FIG.3

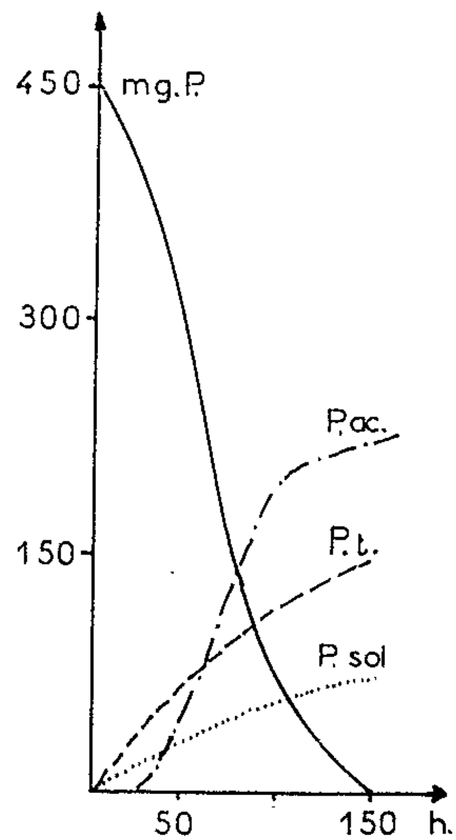


FIG.4

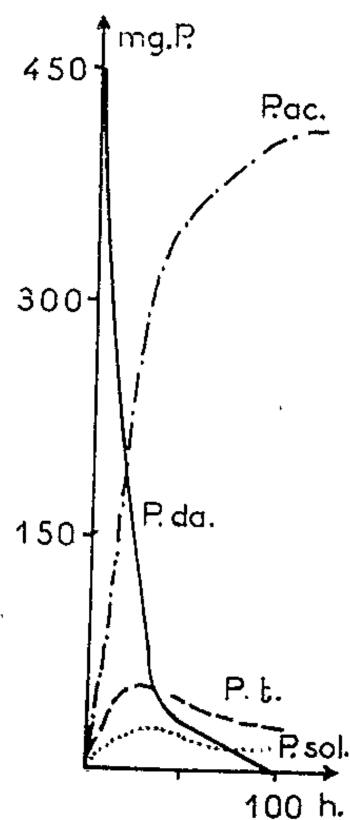


FIG.5.

La vitesse de transformation dépend très peu de la concentration en ammoniaque, et par conséquent du pH : c'est une différence fondamentale avec le sel hydraté. La courbe de transformation du phosphate bicalcique anhydre ne présente pas de brusque accélération car le pH diminue régulièrement au cours de l'évolution.

L'addition préalable de phosphate tricalcique provenant d'une opération précédente $[Ca_3 (PO_4)_2]_3$, $1/2H_2O$, ou de phosphate tricalcique provenant de la transformation du bicalcique hydraté $[Ca_3 (PO_4)_2]_3$, $23H_2O$ diminue la durée de transformation et augmente la vitesse initiale (*fig.* 3). A quantité égale, le tricalcique le plus hydraté favorise davantage la transformation. Ceci confirme une observation faite pour des expériences conduites à 30° où la transformation du bicalcique hydraté est plus lente qu'à 20° en raison de la présence du tricalcique le moins hydraté comme phase insoluble.

L'addition préalable de chlorure ou nitrate d'ammonium diminue le temps total de transformation et provoque l'apparition de phosphate ammoniacocalcique $CaNH_4PO_4$, H_2O. Il convient de noter une diminution de la vitesse de transformation lors de la formation du phosphate ammoniacocalcique et l'apparition de cette phase solide est d'autant plus précoce que la concentration en ion ammonium est plus élevée. La figure 4 est relative à la transformation avec addition préalable de 2 g de nitrate d'ammonium.

L'addition préalable de phosphate d'ammonium favorise davantage la formation de phosphate ammoniacocalcique qui apparaît dès le début de la transformation du bicalcique. La durée de cette transformation diminue avec la quantité de phosphate diammonique. Du phosphate tricalcique se forme intermédiairement et se détruit progressivement en phosphate ammoniacocalcique, la vitesse de transformation étant fortement ralentie dans cette deuxième période. La figure 5 représente ces phénomènes pour une addition de 2 g de phosphate diammonique. Le phosphate ammoniacocalcique n'est stable qu'en présence d'un excès d'ion ammonium, sinon il s'hydrolyse à son tour en donnant du phosphate tricalcique et des ions phosphoriques se trouvent en solution.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) P. Rogez et G. Tridot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1959 et 2793.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comparaison entre trans-hydrindanediols-*5.6 *et cyclohexanediols-*1.2. Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Pierre F. G. Nau** et **Claude François**, présentée par M. Marcel Delépine.

Deux trans-hydrindanediols-5.6, l'un cis (*a*, *e*), l'autre trans (*a*, *a*) ont été obtenus et comparés, grâce à la spectrophotométrie infrarouge et à la réaction d'oxydation de Criegee, aux cyclohexanediols-1.2 et aux trans-décalinediols-2.3.

Le trans-hydrindane constitue l'édifice hydrocarboné le plus simple dans lequel l'anneau cyclohexanique est étroitement bloqué sous l'une de ses conformations, ce blocage étant provoqué par l'insertion d'une chaîne triméthylénique rigide sur les liaisons équatoriales de deux carbones voisins.

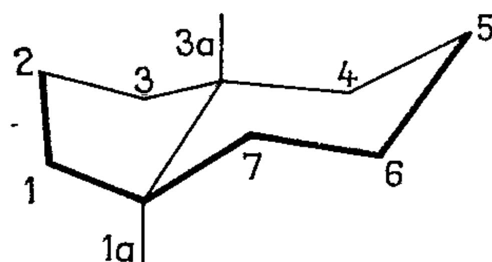


Fig. A.

Les propriétés de dérivés en positions 5 ou 6, ou encore 5 et 6, soustraits à l'influence directe de la chaîne triméthylénique, méritent d'être rapprochés de celles de composés cyclohexaniques analogues.

Dans la présente étude, les trans-hydrindanediols-5.6 ont retenu notre attention, par comparaison avec les cyclohexanediols-1.2 et les trans-décalinediols de même configuration ([1]).

1. Synthèse des trans-hydrindanediols-5.6. — Des trois isomères prévisibles, deux ont été obtenus : le trans-hydrindanediol-5α.6α (I) présentant les deux groupements fonctionnels en cis (*a*, *e*) et le trans-hydrindanediol-5β.6α (II), caractérisé, comme nous le montrerons, par la disposition trans-biaxiale (*a*, *a*) des groupes OH.

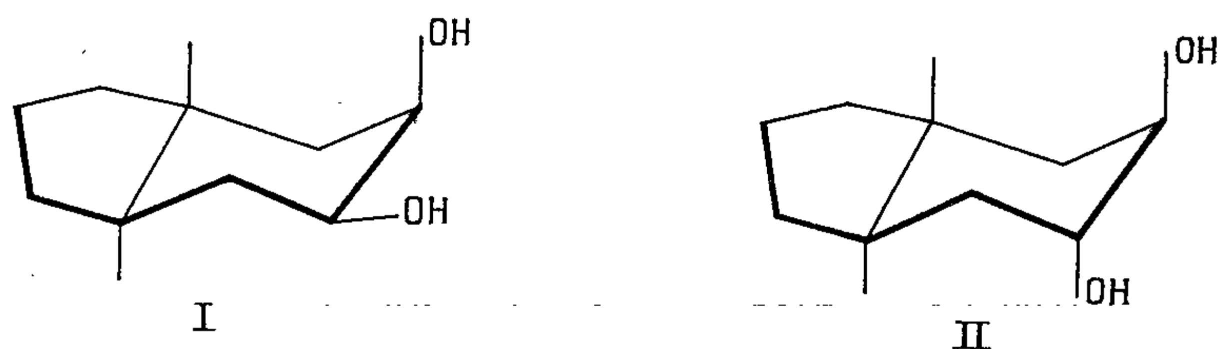


Fig. B.

L'un et l'autre de ces diols trouvent leur point de départ dans le même hydrocarbure éthylénique : le trans-tétrahydro-1 *a*.3 *a*.4.7 indane (V) qui n'avait pas été signalé.

Nous avions constaté que cet hydrocarbure prenait naissance, à côté du cis-tétrahydroindane (VI), au cours de l'application de la réaction de Wolff-Kishner à la cis-tétrahydro-1 *a*.3 *a*.4.7 indanone-1 (IV), obtenue par condensation de la cyclopenténone (III) avec le butadiène [2].

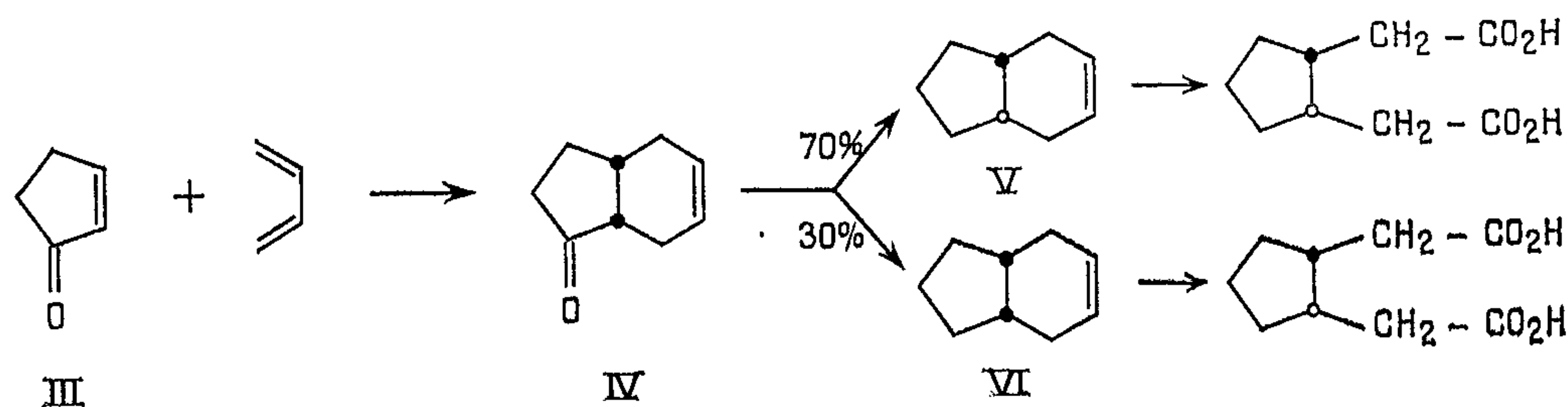


Fig. C.

La structure cis de la tétrahydroindanone (IV), découlant du principe de la cis addition de Diels-Alder, a été confirmée par réduction en cis-hydrindanone-1 déjà connue [3] DNP F 160-162°, litt. [3], F 163-165°.

La réduction de la cétone (IV) en carbure, s'accompagne d'une épimérisation prépondérante (70 %), car de l'oxydation permanganique du carbure brut ainsi obtenu, résulte un mélange d'acides cyclopentane-diéthyloïques-1.2 : 70 % trans, 30 % cis.

Du fait que nous avions, en échantillons de référence, les trois cis-hydrindanediols-5.6 [1], nous avons eu la possibilité de préparer les diols de la série trans à partir du mélange des carbures (V) et (VI), tout en demeurant à l'abri d'erreur d'interprétation.

Trans-hydrindanediol-5α.6α (I) : F 117°. — Le trans-tétrahydroindane, contrairement au cyclohexène, donne très difficilement naissance à ce diol. Il est nécessaire de faire intervenir le tétroxyde d'osmium en quantité stœchiométrique. On isole d'abord un ester osmique avec un rendement de 40 %, hydrolysé ultérieurement par le sulfite de sodium en milieu alcoolique.

Trans-hydrindanediol-5β.6α (II) : F 156°. — L'action de l'acide performique en quantité équimoléculaire conduit au monoester formique, très difficilement hydrolysable en diol par chauffage avec l'acide chlorhydrique, probablement en raison de la position axiale du groupement ester.

3. Comparaison des trans-hydrindanediols-5.6 avec les cyclohexanediols-1.2. — La spectrographie infrarouge et l'étude cinétique de l'oxydation au tétracétate de plomb (réaction de Criegee) permettent d'apprécier la distance relative des groupements OH dans ces diols. Les résultats ont été comparés, d'une part à ceux qui avaient été déterminés antérieurement, et que nous avions confirmés sur les cyclohexanediols-1.2, d'autre part à ceux que Ali et Owen [4] avaient indiqués pour les diols trans-décaliniques de configuration analogue.

A partir du déplacement $\Delta\nu$ de la bande OH correspondant à la liaison intramoléculaire H...OH, nous avons calculé l'angle φ des valences C-OH à l'aide d'une relation établie par nous ([4]) :

$$\varphi = -1{,}55\,\Delta\nu + 113 \quad \text{pour} \quad 20 \leq \Delta\nu \leq 60.$$

La cinétique de la réaction de Criegee n'a pas été étudiée dans les conditions expérimentales données par Ali et Owen ([1]); aussi, nous ne pouvons attribuer à la comparaison des résultats qu'une valeur approximative.

	Infrarouge.		Réaction de Criegee.			
Diols.	$\Delta\nu$.	φ.	K_{20}.	K_{25}.	K_{30}.	Réf.
Cyclohexanediol-1.2 (cis *e*, *a*).	39 ± 3	$53^\circ \pm 5$	4,28	9,55	15,37	Ce travail
Cyclohexanediol-1.2 (trans *e*, *e*).	39 ± 3	$63^\circ \pm 5$	0,18	0,40	0,66	–
Trans-hydrindanediol-5 α.6 α (cis *e*, *a*)	40 ± 3	51°	6,16	11,56	22,49	Ce travail
Trans-hydrindanediol-5 β.6 α (trans *a*, *a*)	–	180°	0,08	0,15	0,30	–
Trans-décalinediol-2 α.3 α (cis *e*, *a*)	37**	56°	4,6*	8,1**	–	* ([5]) ** ([1])
Trans-décalinediol-2 β.3 α (trans *a*, *a*)	–	–	–	0,028	–	([5])

La spectrographie infrarouge démontre, sans ambiguïté, la structure biaxiale du diol trans (II), qui ne présente pas de liaison hydrogène intramoléculaire (donc $\varphi = 180^\circ$). Par suite, ses hydroxyles sont obligatoirement 5β, 6α, car la disposition inverse, c'est-à-dire 5α, 6β, serait diéquatoriale et entraînerait une liaison H...OH.

Le diol cis (I) possède une conformation analogue au cis-cyclohexanediol et au trans-décalinediol-2α.3α, comme le montre l'analyse infrarouge et l'étude cinétique. Dans ce dernier cas, les différences de vitesse sont notables, mais toutefois trop faibles pour être significatives.

(*) Séance du 14 mai 1962.

([1]) Md. E. Ali et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2119.
([2]) E. Dane et K. Eder, *Ann. Chem.*, 539, 1939, p. 207.
([3]) D. W. Mathieson, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3248.
([4]) R. Granger, P. F. G. Nau, Mme J. Nau et C. François : *a. Comptes rendus*, 254, 1962, p. 310; *b. Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 496.
([5]) R. Criegee, E. B. Büchner et W. Walther, *Ber.*, 73, 1940, p. 571.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie de Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action catalytique du peroxyhydrate de molybdène sur quelques alcools secondaires et tertiaires.* Note de MM. **Pierre Mastagli**, Mlles **Paulette Lambert** et **Marie-Madeleine Duval**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent l'action déshydratante et oxydante du peroxyhydrate de molybdène sur les alcools secondaires et tertiaires et spécialement désalcoylante sur les alcools tertiaires.

L'un de nous [1] avait montré l'action déshydratante de MoO_3 sur les alcools secondaires et tertiaires qui étaient transformés, quantitativement pour les derniers, en carbures éthyléniques. Nous avons alors pensé à étendre le travail sur ce dérivé en étudiant l'action d'un sel plus oxydé du même métal, « le peroxyhydrate de molybdène : MoO_3, H_2O_2 » [2]. Ce dernier a eu non seulement un rôle d'oxydant mais aussi, à notre étonnement, un rôle déshydratant. Dans chaque réaction, nous retrouvons non seulement un carbure éthylénique, mais aussi une cétone. Nous nous sommes aperçus aussi que dans le cas de certains alcools tertiaires, ce catalyseur a causé également la désalcoylation et conduit à la préparation de cétone dissymétrique.

Mode opératoire. — L'alcool est chauffé à reflux pendant une vingtaine d'heures avec environ 20 % en poids de peroxyhydrate de molybdène. Le produit est ensuite distillé sous vide pour éliminer le catalyseur passé à l'état colloïdal et impossible à séparer par filtration. Une seconde distillation permet un fractionnement.

Les cétones ont été caractérisées par leurs constantes physiques et leur dinitro-2.4 phénylhydrazone. Les carbures éthyléniques l'ont été pour les liquides par leurs constantes physiques, et pour les gaz, par leur transformation en dérivés dibromés correspondants.

Alcools traités.	Corps obtenus.	Rdt (%).
Butanol secondaire	Méthyléthylcétone (C_4H_8O)	12
	Butène	35
Octanol-2	Octanone-2 ($C_8H_{16}O$)	13,5
	Octène	33,5
Pentanol-2	Méthylpropylcétone ($C_5H_{10}O$)	13,5
	Pentène	36,5
Méthyl-2 cyclohexanol	Méthyl-2 cyclohexanone ($C_7H_{12}O$)	27
	Méthyl-2 cyclohexène	26

Le pourcentage manquant a été retrouvé à l'état d'alcool de départ.

On pouvait, *a fortiori*, s'attendre à obtenir, par un même traitement des alcools tertiaires, une déshydratation en carbure éthylénique.

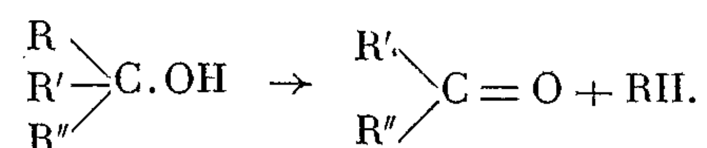
Alcools traités.	Corps obtenus.	Rdt (%).
Alcool tertiobutylique...........	Isobutène	100
Tripropylcarbinol..............	Propyl-4 heptène-3	100
Éthyl-1 cyclohexanol............	Éthyl-1 cyclohexène	100

On remarque que, sauf pour le premier terme, les alcools tertiaires ci-dessus ont des points d'ébullition supérieurs à 150°.

Par contre, entre ces deux limites de températures de points d'ébullition, les alcools tertiaires subissent, non seulement une déshydratation, mais également une désalcoylation pour aboutir à une cétone dissymétrique.

Alcools traités.	Corps obtenus.	Rdt (%).
Diméthyléthylcarbinol...........	Méthyl-2 butène-2	24
	Méthyléthylcétone (C_4H_8O)	28
	Gaz méthane	-
Triéthylcarbinol................	Éthyl-3 pentène-2	31
	Diéthylcétone ($C_5H_{10}O$)	16,5
	Gaz éthane	-
Éthyldipropylcarbinol...........	Éthyl-4 heptène-3	66
	Éthylpropylcétone ($C_6H_{12}O$)	14
	Gaz propane	-
Diméthylbutylcarbinol...........	Méthyl-2 hexène-2	80
	Acétone (C_3H_6O)	3
	Gaz butane	-

Il faut noter l'intéressante transformation de l'alcool tertiaire en cétone dissymétrique par désalcoylation due au départ d'un des groupements fixés sur le carbone tertiaire :



Dans tous les cas, sauf dans celui du diméthyléthylcarbinol, c'est le radical le plus lourd qui se détache en se dégageant sous forme de carbure saturé.

Nous espérons pouvoir continuer ce travail dans le sens de la désalcoylation en étendant l'action de ce catalyseur à des séries entières d'alcools tertiaires.

(1) MASTAGLI et DE FOURNAS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3192.

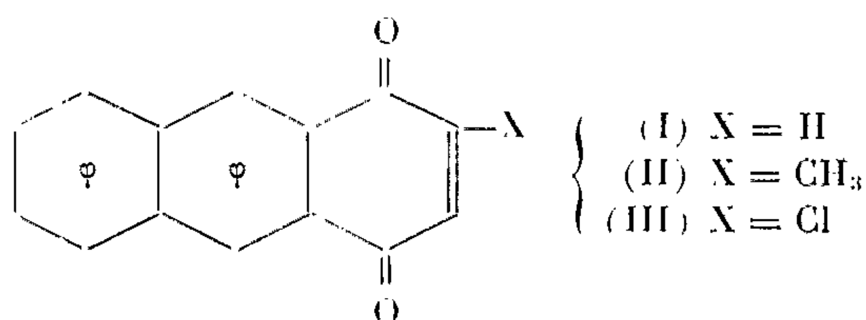
(2) TRIDOT, *Thèse, Paris,* 1954.

(*Institut Catholique, rue d'Assas, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de traces de quinizarines sur la coloration des anthraquinones*-1.4 *correspondantes*. Note (*) de MM. **Jean Deschamps** et **Armand Cohen**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cas de l'anthraquinone-1.4 et de méthyl-2 anthraquinone-1.4 de faibles traces de la quinizarine correspondante provoquent la formation d'aiguilles rouges au lieu des produits jaunes obtenus à l'état pur. La purification devient alors pratiquement impossible. Au contraire, la chloro-2 antraquinone-1.4 ne présente pas ce phénomène.

Dans le cadre de travaux en cours dans la série des quinones anthracéniques dont les premiers résultats seront prochainement publiés, nous avons été amenés à préparer l'anthraquinone-1.4 et ses dérivés méthyl-2 et chloro-2, à partir des quinizarines correspondantes par action du borohydrure de sodium ou de potassium selon la méthode d'Étienne et Lepage ([1]) qui permet une préparation facile de ces quinones.



Anthraquinone-1.4 (I). — Cette quinone a été préparée pour la première fois par Dienel ([2]) et Lagodzinski ([3]) par oxydation du nitroso-1 anthrol-4 [anthraquinone-1.4 monoxime plus vraisemblablement ([4])]. Ils ont isolé des aiguilles jaunes fondant à 218°, après recristallisation dans l'alcool.

Étienne et Lepage ([1]) et l'un de nous ([5]) après eux ont obtenu ce corps sous forme d'aiguilles rouges fondant instantanément à 225°, avec un excellent rendement.

Plus récemment, par d'autres méthodes [([6]), ([7])] cette quinone a été préparée avec des rendements moindres. On obtient des paillettes jaunes fondant entre 219 et 225° ([7]).

Reprise au laboratoire, la méthode d'Étienne et Lepage nous a conduits à partir de petites quantités de quinizarine, et avec un excès de borohydrure à un produit jaune fondant instantanément à 226-228° alors que le traitement de quantités plus importantes donne systématiquement, après cristallisations répétées et quel que soit l'excès de borohydrure, des aiguilles rouges fondant au même point et ne conduisant à aucune dépression du point de fusion après mélange avec l'échantillon jaune.

Au cours des recristallisations de l'anthraquinone-1.4 jaune dans divers solvants nous avons généralement obtenu un mélange d'aiguilles jaunes à

reflet orangé et de paillettes d'un jaune plus pâle à éclat métallique. Les deux variétés très différentes à l'examen microscopique donnent à l'état dissous des spectres identiques, tant dans le domaine de l'ultraviolet que celui de l'infrarouge.

Méthyl-2 *anthraquinone*-1.4 (II). — Obtenue pour la première fois en 1956 ([5]) par la méthode d'Étienne et Lepage sous forme d'aiguilles orangées, présente les mêmes phénomènes de coloration et d'aspect que la précédente. A partir de petites quantités de méthyl-2 quinizarine, on peut isoler de très petites aiguilles jaunes fondant au même point que les aiguilles orangées (181-182°).

Chloro-2 *anthraquinone*-1.4 (III). — Obtenue pour la première fois en 1956 ([5]) à la fois par la méthode d'Étienne et Lepage et par action du chlore sur l'anthraquinone-1.4, cette dernière quinone a un comportement différent des deux premières et n'a jamais été isolée que sous la forme de paillettes jaunes à éclat métallique fondant à 239°.

Surpris par le comportement des composés (I) et (II) nous avons tenté de rechercher les causes des différences de coloration observées. Les spectres d'absorption dans l'infrarouge du produit le plus coloré sont rigoureusement identiques à ceux des produits jaunes tant pour (I) que pour (II). Il ne s'agit donc pas d'isomères, d'existence d'ailleurs très improbable, et si une impureté peut être mise en cause, ce n'est qu'à l'état de traces non décelables par spectroscopie infrarouge.

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le visible ne présentent de différences que dans le domaine du visible, pour des longueurs d'ondes avoisinant 5 000 Å, exactement à l'emplacement de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde de la quinizarine correspondante. Il a même été possible de reproduire les spectres de l'échantillon rouge en ajoutant des traces de quinizarine (de l'ordre de 1 %) à une solution dans le chloroforme de l'échantillon jaune. Bien plus, cette solution, obtenue dans le cas de l'anthraquinone-1.4 à partir des paillettes jaunes, laisse alors cristalliser des aiguilles rouges, sans aucun changement du point de fusion. Nous n'avons jamais pu parvenir en dépit d'efforts répétés, à réaliser l'opération inverse : isoler le produit jaune à partir des aiguilles rouges.

Il semble donc, qu'au cours de la réaction du borohydrure, de petites quantités de quinizarine subsistent, dans le cas des produits (I) et (II), dès qu'une quantité relativement importante est traitée, et orientent la coloration et l'aspect du produit de façon telle qu'on obtient des aiguilles rouges.

Au contraire dans le cas de la chloro-2 anthraquinone-1.4 (III) ces phénomènes n'ont jamais pu être obtenus, et l'addition de chloro-2 quinizarine à une solution de l'anthraquinone conduit après évaporation à recueillir un mélange de quinizarine et d'anthraquinone dans lequel les deux espèces se distinguent à l'œil nu.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) A. ÉTIENNE et Y. LEPAGE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1233. Les détails de la méthode avaient, à cette époque, été communiqués par leurs auteurs à l'un d'entre nous (J. D.).

(2) DIENEL, *Ber.*, 39, 1906, p. 926.

(3) LAGODZINSKI, *Ber.*, 39, 1906, p. 1717.

(4) J. DESCHAMPS et M. CHAILLET, Résultats non publiés.

(5) J. DESCHAMPS, *Thèse*, Bordeaux, 1956, Imprimerie Bière, Bordeaux, 1958.

(6) H. MUXDELDT et V. KOPPE, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 838.

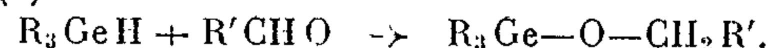
(7) M. P. CAVA, A. A. DEANA et K. MUTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6458.

(Faculté des Sciences de Rabat, Département de Chimie.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de déshydrocondensation catalytique des hydrures d'alcoylgermanium.* Note (*) de MM. **Michel Lesbre** et **Jacques Satgé**, présentée par M. Georges Champetier.

Les hydrures d'alcoylgermanium donnent sur poudre de cuivre une réaction de déshydrocondensation avec certains dérivés hydroxylés tels que l'eau, les alcools, les glycols, les phénols les acides carboxyliques et l'acide borique. Il y a formation de liaisons Ge—O. Les thiols donnent une réaction du même type sur catalyseur platiné.

Nous avons récemment signalé la synthèse des trialcoylalcoxygermaniums par addition des trialcoylgermanes R_3GeH sur les aldéhydes et cétones saturés [1].



$$R_3GeH + R'CHO \rightarrow R_3Ge{-}O{-}CH_2R'.$$

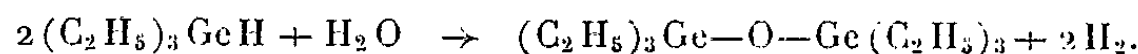
Ces mêmes dérivés peuvent être obtenus avec de hauts rendements par déshydrocondensation catalytique sur poudre de cuivre des hydrures d'alcoylgermanium avec les alcools primaires et secondaires correspondants.



$$R_3GeH + R'CH_2OH \rightarrow R_3Ge{-}O{-}CH_2R' + H_2.$$

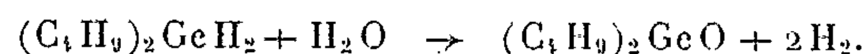
Nous avons en outre observé sur le même catalyseur une réaction de déshydrocondensation entre les alcoylgermanes et certains dérivés hydroxylés tels que l'eau, les glycols, les phénols, les acides carboxyliques et l'acide borique.

1. *L'eau* réagit quantitativement sur le triéthylgermane en présence de poudre de cuivre vers 100° :



$$2(C_2H_5)_3GeH + H_2O \rightarrow (C_2H_5)_3Ge{-}O{-}Ge(C_2H_5)_3 + 2H_2.$$

La même réaction plus lente a été observée avec le dibutylgermane :



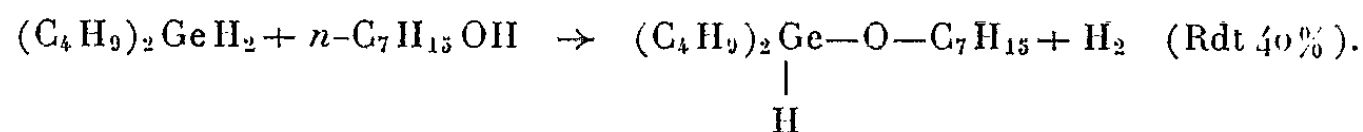
$$(C_4H_9)_2GeH_2 + H_2O \rightarrow (C_4H_9)_2GeO + 2H_2.$$

2. *Les alcools primaires* donnent vers 95° la même réaction de déshydrocondensation avec les alcoylgermanes. Nous n'avons observé aucune réaction avec le méthanol, l'éthanol dont les points d'ébullition sont inférieurs à 95°.

Par contre avec le propanol-1 et le butanol-1 la réaction est quantitative.

Les alcools heptylique et benzylique confrontés avec $(C_2H_5)_3GeH$ conduisent à des dérivés identiques à ceux obtenus par addition du même hydrure à l'heptanal et au benzaldéhyde [1].

Un mélange équimoléculaire de dibutylgermane et d'heptanol-1 donne à 150° le dibutylheptoxygermane qui présente au spectre infrarouge la bande caractéristique des monohydrures vers 2 008 cm^{-1} :



$$(C_4H_9)_2GeH_2 + n\text{-}C_7H_{15}OH \rightarrow (C_4H_9)_2Ge(H){-}O{-}C_7H_{15} + H_2 \quad (\text{Rdt } 40\,\%).$$

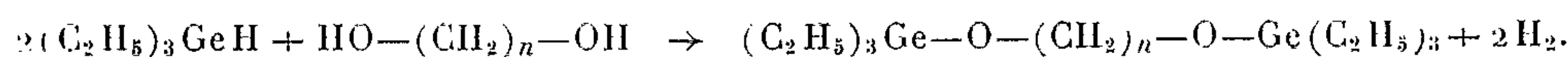
	É (°C/mm).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Analyses. C %. calc.	C %. tr.	H %. calc.	H %. tr.	Ge %. calc.	Ge %. tr.
$(C_2H_5)_3Ge-O-(CH_2)_2CH_3$	$190/_{760}$	1,4388	1,0250	49,38	49,19	10,13	10,14	33,17	33,0
$(C_2H_5)_3Ge-O-(CH_2)_3CH_3$	$209/_{755}$	1,4406	1,0155	51,57	51,68	10,38	10,27	31,17	31,1
$(n\text{-}C_4H_9)_2Ge(H)-O-(CH_2)_6CH_3$	$166/_{18}$	1,4489	0,9614	59,45	59,36	11,31	11,19	23,96	23,6
$(n\text{-}C_4H_9)_2Ge-(O-C_6H_{11})_2$	$149/_{0,5}$	1,4773	1,0468	62,37	62,42	10,47	10,52	19,66	19,4
$(C_2H_5)_3Ge-O-(CH_2)_2-O-Ge(C_2H_5)_3$	$162/_{11}$	1,4640	1,1490	44,29	44,25	9,03	9,09	38,25	38,1
$(C_2H_5)_3Ge-O-(CH_2)_4-O-Ge(C_2H_5)_3$	$151/_{1}$	1,4650	1,1191	47,13	47,02	9,39	9,35	35,61	35,7
$(n\text{-}C_4H_9)_2Ge\langle{}^{O-CH_2CH_2}_{O-CH_2CH_2}$	$135/_{10}$	1,4648	1,1025	52,42	52,34	9,53	9,45	26,40	26,3
$(C_2H_5)_3Ge-O-C_6H_5$	$140/_{18}$	1,5102	1,1329	56,99	57,04	7,97	8,17	28,71	28,5
$(C_2H_5)_3Ge-O-C_6H_4-O-Ge(C_2H_5)_3$	$157/_{0,35}$	1,5103	1,1931	50,55	50,67	8,01	8,07	33,95	33,8
$CH_2{=}CH-COO-Ge(C_2H_5)_3$	$85/_{10}$	1,4480	1,1141	46,82	46,74	7,86	7,77	31,45	31,2
$B[O-Ge(C_2H_5)_3]_3$	$128/_{0,25}$	1,4607	1,1723	40,17	40,44	8,43	8,46	40,47	40,0
$(C_2H_5)_3Ge-S-(CH_2)_3CH_3$ (*)	$120/_{14}$	1,4880	1,0546	48,24	48,18	9,72	9,89	29,16	29,0

(*) S % : Calculé, 12,88; trouvé, 13,15.

Les alcools secondaires tels que le cyclohexanol, le méthylhexylcarbinol confrontés avec $(C_4H_9)_3GeH$ donnent vers 150° des dérivés identiques à ceux obtenus par addition du même hydrure à la cyclohexanone et à la méthylhexylcétone (Rdt 80 %) (¹).

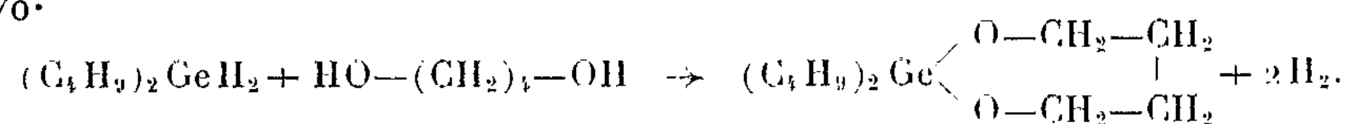
Le dibutylgermane et le cyclohexanol conduisent vers 160° au dibutyldicyclohexoxygermanium $(C_4H_9)_2Ge(OC_6H_{11})_2$ (Rdt 65 %).

Les glycols. — L'éthylèneglycol et le butanediol-1.4 au reflux du triéthylgermane conduisent aux bis-(triéthylgermoxy)-1.2 éthane et bis-(triéthylgermoxy)-1.4 butane (Rdt 82 et 90 %). :



$$2(C_2H_5)_3GeH + HO-(CH_2)_n-OH \rightarrow (C_2H_5)_3Ge-O-(CH_2)_n-O-Ge(C_2H_5)_3 + 2H_2.$$

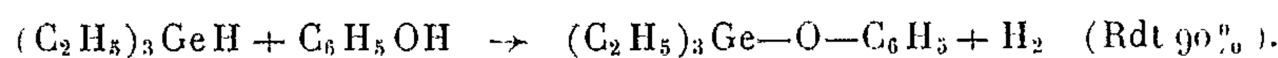
Le dibutylgermane réagit très régulièrement sur le butanediol-1.4 vers 140°. Nous avons observé une réaction de cyclisation avec un rendement de 80 %.



$$(C_4H_9)_2GeH_2 + HO-(CH_2)_4-OH \rightarrow (C_4H_9)_2Ge\langle{}^{O-CH_2-CH_2}_{O-CH_2-CH_2} + 2H_2.$$

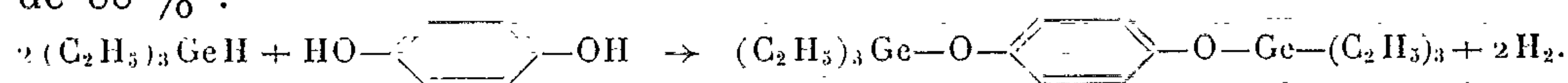
La structure de ce dérivé a été contrôlée par spectroscopie infrarouge.

3. *Les phénols* donnent une réaction semblable dès 80° :



$$(C_2H_5)_3GeH + C_6H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_3Ge-O-C_6H_5 + H_2 \quad (\text{Rdt } 90\ \%).$$

L'hydroquinone réagit sur 2 molécules de triéthylgermane; on observe la formation du bis(-triéthylgermoxy)-1.4 benzène avec un rendement de 88 % :

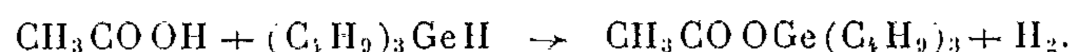


$$2(C_2H_5)_3GeH + HO-C_6H_4-OH \rightarrow (C_2H_5)_3Ge-O-C_6H_4-O-Ge-(C_2H_5)_3 + 2H_2.$$

Le dibutylgermane se condense avec l'hydroquinone vers 150°. Nous avons observé la formation d'un polymère à longue chaîne qui se présente

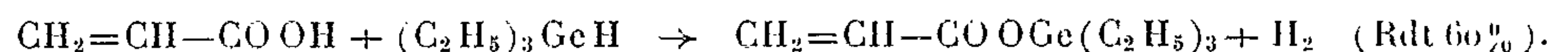
sous la forme d'une huile incolore extrêmement visqueuse soluble dans les solvants organiques usuels (éther, benzène, acétone, etc.).

4. *Les acides carboxyliques* qui ne réagissent pas sans catalyseur donnent en présence de poudre de cuivre une réaction quantitative :



$$CH_3COOH + (C_4H_9)_3GeH \rightarrow CH_3COOGe(C_4H_9)_3 + H_2.$$

L'acide acrylique qui donne sans catalyseur une réaction d'addition sur la double liaison ([2]) réagit en présence de poudre de cuivre comme un acide saturé :



$$CH_2{=}CH{-}COOH + (C_2H_5)_3GeH \rightarrow CH_2{=}CH{-}COOGe(C_2H_5)_3 + H_2 \quad (\text{Rdt } 60\ \%).$$

5. *L'acide borique* conduit au reflux du triéthylgermane au borate de triéthylgermanium (Rdt 50 %) :

6. *Les thiols* donnent une réaction analogue à celle observée avec les alcools en présence de catalyseurs platinés (platine sur amiante). Le butylthiol et le triéthylgermane conduisent après 72 h de reflux au butylthiotriéthylgermanium :



$$(C_2H_5)_3GeH + C_4H_9SH \rightarrow (C_2H_5)_3Ge{-}S{-}C_4H_9 + H_2 \quad (\text{Rdt } 75\ \%).$$

(*) Séance du 28 mai 1962.

([1]) M. Lesbre et J. Satgé, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1453.

([2]) J. Satgé, *Thèse* (*Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 519).

(*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de quelques* N, N'*-diarylpipérazines et remarques sur la synthèse de ces bases à partir des aminoalcools.* Note (*) de MM. **Jean Raynaud** et **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure de bases dérivées de la pipérazine est déduite de la mesure de leur moment dipolaire. Il existe une relation entre la constitution de ces produits et le rendement de leur préparation.

L'obtention des dérivés N, N'-disubstitués de la pipérazine par déshydratation bimoléculaire d'aminoalcools du type $PhNHCH_2CH_2OH$ suivant le schéma



$$PhNHCH_2CH_2OH + HOCH_2CH_2NHPh \rightarrow PhN\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2CH_2 \diagup\end{matrix}NPh + 2H_2O$$

peut constituer une méthode très pratique de préparation de ces corps.

Suivant le mode opératoire et la nature de l'aminoalcool, des rendements très différents ont pu être constatés. Pour expliquer ces différences nous avons été amenés à rechercher la structure de ces bases par détermination de leur moment dipolaire.

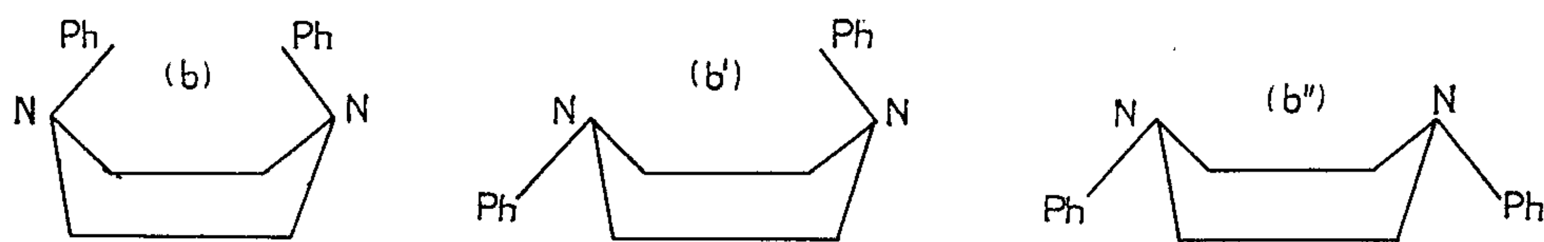
Quatre bases ont été examinées :

I. Diphénylpipérazine	$PhN(CH_2)_4NPh$	$\mu_I = 3,20 \pm 0,02$ D
II. Diparatolylpipérazine	$MePhN(CH_2)_4NPhMe$	$\mu_{II} = 2,86_5 \pm 0,01$ D
III. Dimétatolylpipérazine		$\mu_{III} = 2,50_7 \pm 0,02$ D
IV. Diorthotolylpipérazine		$\mu_{IV} = 2,10 \pm 0,06$ D

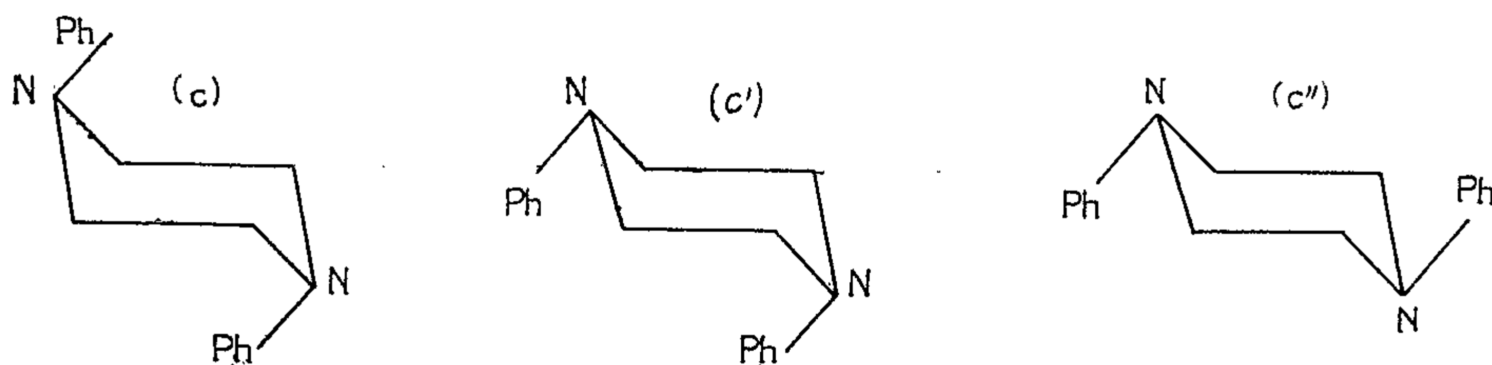
La valeur de ces moments exclut des formules planes correspondant à des moments nuls ou très petits.

Pour satisfaire aux moments mesurés, nous pouvons supposer que le noyau central pipérazinique existe sous des formes gauches, bateau ou chaise ([1]), susceptibles de correspondre aux schémas suivants :

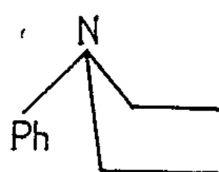
Forme bateau :



Forme chaise :



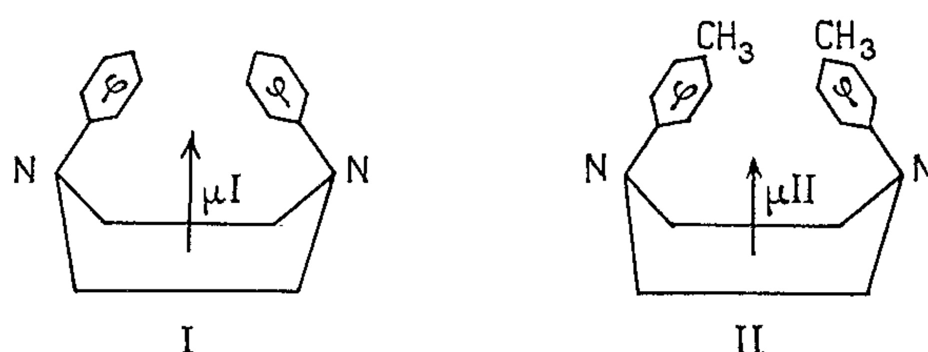
Mais, l'encombrement stérique dû au rapprochement excessif du noyau central et du cycle benzénique nous conduisant à éliminer définitivement toutes les représentations où intervient la figure partielle



seules sont à retenir les formes (*b*) et (*c*).

Les composés I et II ne sauraient exister sous la forme chaise (*c*), dotée d'un centre de symétrie et dont le moment dipolaire serait, comme dans le cas des formules planes, nul ou très petit.

Nous concluons qu'*ils existent sous la seule forme bateau* (*b*), c'est-à-dire :



Pour le composé II, les moments des groupes Me sont dirigés vers les noyaux benzéniques. Le fait qu'on a $\mu_I > \mu_{II}$ nous suggère donc d'orienter les deux vecteurs représentatifs comme il est indiqué ci-dessus.

Notons, d'autre part, qu'on peut considérer la diphénylpipérazine comme théoriquement formée par l'union de deux molécules de N-diméthylaniline dont le moment est $1{,}56 \pm 0{,}2$ D ([5]). Et en effet, doublant cette valeur, on retrouve sensiblement μ_I. Doublant de même le moment de la N-diméthylparatoluidine ($\mu = 1{,}29$ D), on obtient une valeur 2,58 voisine de μ_{II}. Dans ce cas, on peut aussi calculer le moment par addition vectorielle des moments des groupes Me à μ_I. On trouve 2,50, nombre qui est aussi en assez bon accord avec μ_{II}.

Pour les composés III et IV, les formes bateau (*b*) et chaise (*c*) sont théoriquement acceptables puisque toutes deux peuvent entraîner des moments non nuls.

Si nous calculons ces moments, *la forme bateau* donne, pour le *composé III* :

3,06 ou 2,59 ou 2,82 D, pour les groupes Me bloqués en positions privilégiées;

2,86 D en admettant la libre rotation des groupes tolyl.

Tandis que pour le *composé IV*, les deux groupes Me sont bloqués par empêchement stérique en des positions opposées sensiblement dans le plan équatorial du noyau pipérazinique. On trouve alors 3,8 D.

Pour les deux composés, ces valeurs calculées sont *nettement supérieures* aux valeurs expérimentales μ_{III} et μ_{IV}.

Dans le cas de *la forme chaise*, le calcul nous conduit aux mêmes résultats pour les deux composés :

0,69 D ou zéro dans l'hypothèse des groupes Me bloqués;

0,63 D s'il y a libre rotation des groupes tolyl;

valeurs qui sont *nettement inférieures* à μ_{III} ou μ_{IV}.

Nous pouvons donc conclure que, *dans les composés III et IV, les deux formes bateau et chaise existent en équilibre.*

Considérons, d'autre part, *les rendements* obtenus dans les préparations des composés I, II, III et IV par déshydratation catalytique des amino-alcools correspondants. Soit :

Composés.....	I.	II.	III.	IV.
Catalyseur silicate d'alumine ([6]) (%)......	54	95	–	27
» alumine ([7]) (%)...............	29,5	95	28	16,5

Quel que soit le catalyseur mis en œuvre, il apparaît que le rendement est remarquablement élevé dans le cas de la présence de groupements Me en paraposition, et qu'il diminue nettement si l'on supprime ces groupements Me, ou si on les fixe en positions méta ou ortho.

Le rendement de la préparation du composé II est très supérieur à celui relatif à l'obtention du composé I. Ces deux composés ayant la même structure, on peut conclure à l'influence favorable des substituants Me en position para.

Quant à la diminution du rendement lorsqu'on passe du composé II aux composés III et IV, elle est concomittante de l'apparition de la forme chaise en proportion croissante.

Voici d'ailleurs les proportions respectives de forme bateau et de forme chaise calculées d'après les valeurs des moments dipolaires mesurés et des moments dipolaires évalués (en admettant la libre rotation, si elle est possible) :

Composé III : 84 % de forme (*b*) et 16 % de forme (*c*).

Composé IV : 46 % de forme (*b*) et 54 % de forme (*c*).

L'effort de flexion de la molécule est le plus grand pour le dérivé ortho : le rendement de sa préparation en est considérablement affecté.

(*) Séance du 28 mai 1962.

([1]) De telles formes ont été récemment envisagées dans des complexes métalliques (Hg, Pd, Pt) de la 1.4-diméthylpipérazine [([2]), ([3]), ([4])].

([2]) F. G. Mann et H. R. Watson, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2772.

([3]) O. Hassel et B. F. Pedersen, *Proc. Chem. Soc.*, 1959, p. 394.

([4]) P. J. Hendra et D. B. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 5105.

([5]) P. Mauret, Communication personnelle.

([6]) Ju. K. Jur'Ev et L. F. Gorin, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 1954, p. 1429.

([7]) A. Lattes, *Thèse*, Paris, 1960.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les complexes cyanocadmiques d'alcaloïdes et de bases organiques : études spectrophotométrique et radiocristallographique.* Note de MM. **Kamalakar D. Gode, Pierre Mesnard, Jean-Claude Colleter** et **Jacques Roy**, présentée par M. René Fabre.

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et les diagrammes de Debye-Scherrer de quelques complexes cyanocadmiques sont comparés avec ceux des alcaloïdes et des bases qui leur ont donné naissance.

Nous avons déterminé les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et les diagrammes de Debye-Scherrer de quelques-uns des complexes cyanocadmiques d'alcaloïdes et de bases organiques ayant fait l'objet des précédentes Notes ([1]), ([2]), ([3]). Nous en rapportons quelques exemples.

TABLEAU I.

Substance.	λ_{max} (mμ).	$E_{1\,cm}^{1\,\%}$.
Cyanure de cadmium	Absence de pic	–
Tétracyanocadmiate de potassium	» »	–
Strychnine	255	340
C. de strychnine	255	96
Sulfate de spartéine	Absence de pic	–
C. de spartéine	» »	–
Sulfate de brucine	265 300	252 168
C. de brucine	265 300	240 163
Chlorhydrate d'émétine	229 283	265 122
C. d'émétine	283	105
Chlorhydrate de pilocarpine	215	242
C. de pilocarpine	215	206
Chlorhydrate de bétaïne	Absence de pic	–
C. de bétaïne	» »	–
Pentétrazol	» »	–
C. de pentétrazol	» »	–
Hexahydrate de pipérazine	» »	–
C. de pipérazine	» »	–
Antipyrine	243 255	500 510
C. d'antipyrine	243 255	215 215
Amino-4 antipyrine	250	455
C. d'amino-4 antipyrine	249	182
Pyramidon	266	360
C. de pyramidon	266	156

1. *Spectres d'absorption dans l'ultraviolet.* — Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil « UNICAM SP 500 » avec une cuve de quartz de 1 cm d'épaisseur, sur des solutions aqueuses (ou alcooliques dans le cas de la strychnine). Les principaux caractères des spectres sont rassemblés dans le tableau I.

Le spectre d'absorption de chaque complexe est donc identique à celui de l'alcaloïde ou de la base qui lui correspond.

TABLEAU II.

Distance réticulaire (Å).

Cyanure de cadmium.	Tétracyanocadmiate de potassium.	Spartéine.		Antipyrine.		Pentétrazol.	
		Sulfate.	Complexe.	Base.	Complexe.	Base.	Complexe.
14,52	7,36	5,49	4,86	6,62	2,41	7,70	14,33
6,33	6,62	4,63	4,69	6,24	2,35	7,14	10,15
5,51	5,51	4,43	4,52	5,72	2,29	6,74	8,35
4,88	4,94	4,30	4,30	5,34	2,24	6,24	7,18
4,44	4,50	4,02	4,02	4,92	2,16	5,70	5,64
3,72	4,25	3,91	3,77	4,65	2,05	5,20	5,43
3,29	4,04	3,83	3,54	4,44	2,01	4,94	5,13
2,56	3,83	3,70	3,42	4,12	1,95	4,58	4,88
2,22	3,04	3,62	3,31	3,96	1,91	4,51	4,22
1,98	2,89	3,51	3,24	3,77	1,85	4,21	4,12
1,67	2,79	3,43	3,00	3,61	1,81	4,02	3,98
–	2,60	3,35	2,92	3,32	1,78	3,92	3,65
–	2,45	3,26	2,83	3,11	1,76	3,81	3,55
–	2,25	3,17	2,72	3,05	1,72	3,68	3,40
–	2,15	3,03	2,65	2,97	1,69	3,47	3,28
–	2,01	2,93	2,58	2,86	1,67	3,41	3,10
–	1,95	2,89	2,53	2,79	1,63	3,30	2,79
–	1,92	2,74	2,49	2,74	1,59	3,17	2,71
–	1,70	2,61	2,44	2,65	1,57	3,04	2,64
–	1,66	2,52	2,35	2,50	1,54	2,86	2,59
–	1,61	2,45	2,29	2,40	1,52	2,69	2,50
–	1,57	2,40	2,20	2,32	1,49	2,59	2,36
–	1,50	2,32	2,14	2,29	1,46	2,46	2,26
–	1,47	2,22	2,09	2,24	1,44	2,36	2,19
–	1,33	2,19	2,04	2,14	1,42	2,19	2,13
–	1,30	2,14	1,99	2,07	1,39	2,13	2,07
–	1,25	2,10	1,95	–	–	2,06	2,01
–	1,23	2,03	1,87	–	–	1,99	1,95
–	–	1,99	1,84	–	–	1,95	1,91
–	–	1,96	1,70	–	–	1,90	1,86
–	–	1,91	1,74	–	–	1,85	1,80
–	–	1,86	1,64	–	–	1,77	1,75

2. *Étude radiocristallographique.* — Nous avons utilisé la méthode des poudres pour la détermination des diagrammes de Debye-Scherrer.

Le tableau II rend compte de nos résultats. Nous nous bornons à quelques exemples.

Les complexes cyanocadmiques se comportent donc, à l'état solide, comme des complexes vrais, auxquels correspondent des espèces cristallines particulières. En solution, au contraire, il s'agit d'associations moléculaires entre le cyanure de cadmium et l'alcaloïde ou la base.

(1) K. D. Gode, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2738.
(2) P. Mesnard et K. D. Gode, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 870.
(3) P. Mesnard et K. D. Gode, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1458.

(*Laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

VOLCANOLOGIE. — *Sur les gaz volcaniques de l'Etna (Sicile).* Note de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. René Fabre.

Résultats concernant la composition des gaz : de fumerolles du cratère central, libérés par le magma en fusion, occlus dans divers échantillons de laves. On constate un dégazage partiel des coulées effusives qui est en accord avec l'existence d'une chambre magmatique à faible profondeur.

Depuis les premières analyses de Ch. Sainte-Claire Deville et F. Lebland (1), les gaz volcaniques de l'Etna ont fait l'objet de plusieurs examens au sujet des fumerolles [(2), (3)] et des composés occlus dans la lave (4) ou libérés artificiellement du magma en fusion (5).

La composition des fumerolles s'est révélée très variable non seulement au cours du temps, mais encore en un même lieu, même si leur éloignement respectif est inférieur à 50 m. Les gaz occlus dans la lave et ceux libérés du magma en fusion par un courant d'azote ont, par contre, montré des analogies qualitatives et quantitatives, en faisant abstraction de l'azote qui constituait le véhicule dans la méthode d'extraction de Ponte.

Au cours d'une mission d'étude à l'Etna en 1961, nous avons effectué des prélèvements de gaz à des fumerolles persistantes situées à l'intérieur du cratère central sur une crête orientée Nord-Sud, en opérant selon la méthode et au moyen d'un matériel précédemment décrits et éprouvés. A cette époque, le cratère Nord-Est était en activité de type strombolien et à sa base Sud-Est (alt. : 3100 m environ) existait une coulée effusive permanente en observation depuis plusieurs semaines. Le 20 octobre, une deuxième coulée a pris naissance, en notre présence, à proximité de la précédente. Nous y avons capté des gaz en y introduisant un tube métallique à l'endroit où se produisaient les premières explosions éruptives. L'extrémité du tube se trouvait emprisonnée dans le magma par le retrait et la soudure spontanée des bords de la bulle gazeuse. Une vitesse de pompage relativement lente permettait de capter les gaz sans entraîner d'obturation par le magma incandescent. De plus, nous avons recueilli divers échantillons de lave, soit dans les coulées en mouvement et dans celle de 1949, soit sous forme de bombes : notamment une bombe en galette projetée par le cratère Nord-Est et tombée à proximité de notre lieu d'observation, ainsi qu'une bombe torsadée recueillie sur les flancs du cratère central. Les examens de ces laves ont porté sur les gaz et l'eau occlus, après extraction par chauffage sous vide jusqu'à 1000°, selon la méthode habituelle [(6) à (8)].

Les résultats analytiques sont réunis dans les tableaux ci-joints où les compositions centésimales sont exprimées en gaz anhydres et sans tenir compte de l'acide chlorhydrique qui a été caractérisé dans chacune des ampoules examinées à cet effet. Les fumerolles sont classées en deux

groupes qui étaient distants de 100 m environ; le groupe II, le plus élevé, étant situé à la partie sud de la crête. De plus, chaque analyse se rapporte à une ampoule différente.

Gaz de fumerolles (cratère central).

		Composition centésimale.					
Groupe.	N°	SO_2.	CO_2.	CO.	CH_4.	O_2.	N_2 + gaz rares.
I........	1	9,5	35,5	0,6	0,4	7,3	46,7
I........	1	9,5	36,7	0,6	0,4	7,2	45,6
I........	1	9,4	36,7	0,5	0,3	7,6	45,5
I........	2	12,7	68,4	0,4	0,4	1,8	16,3
II.......	3	3,4	9,7	–	–	15,2	71,7
II.......	3	3,5	9,7	–	–	15,3	71,5
II.......	4	12,5	49,1	0,2	0,4	4,7	33,1

Gaz prélevés dans la lave en fusion (coulée du 20 octobre 1961).

	Composition centésimale.						
Ampoule n°	SO_2.	CO_2.	CO.	H_2.	CH_4.	O_2.	N_2 + gaz rares.
1........	21,7	18,3	0,3	10,9	0,6	1,3	46,9
2........	21,7	18,1	0,3	9,8	0,7	1,2	48,2

Gaz occlus dans les laves.

			Composition centésimale.					
N°.	H_2O (ml/g).	Gaz totaux anhydres (ml/g).	SO_2.	CO_2.	CO.	H_2.	CH_4.	N_2 + gaz rares.
I.........	0,721	0,1508	27,9	51,6	8,4	4,7	2,8	4,6
II........	0,491	0,2573	19,1	71,1	5,8	0,7	–	3,3
III.......	0,107	0,1123	19,0	58,9	14,9	1,6	0,8	4,8
IV.......	0,577	0,3527	9,9	67,9	10,4	8,4	0,6	2,8
V........	0,864	0,4959	11,5	45,1	19,9	19,6	0,7	3,2
VI.......	0,991	0,5709	12,6	63,9	13,1	7,2	0,4	2,8

I. Coulée solidifiée le 15 octobre 1961.
II. Coulée solidifiée le 16 octobre 1961.
III. Coulée naissante du 20 octobre 1961.
IV. Bombe en galette projetée le 20 octobre 1961 par le cratère Nord-Est.
V. Bombe torsadée, projetée par le cratère central (date récente ?).
VI. Coulée de 1949.

L'examen de ces résultats conduit aux remarques suivantes :

1° La composition des gaz émis par le cratère central en période calme est très variable d'une fumerolle à l'autre ainsi que l'avaient constaté H. Sainte-Claire Deville et Fouqué, même entre deux évents rapprochés et appartenant à un même groupe (I ou II). La présence d'oxygène résulte d'une contamination par l'air atmosphérique qui ne semble pas imputable à notre mode opératoire en raison de sa teneur sensiblement constante pour les ampoules prélevées à une même fumerolle (gr. I, n° 1 et gr. II, n° 3). On peut attribuer cette contamination à la porosité de l'ensemble des matériaux (roches, cendres, soufre, etc.) à travers lesquels les gaz sont exhalés. D'autre part, le rapport O_2/N_2 est plus faible que celui correspondant aux constituants de l'air; on peut donc considérer que l'azote

dégagé a non seulement une origine atmosphérique, mais encore une origine profonde. Ce qui n'exclut pas un appauvrissement en oxygène de l'air entraîné qui expliquerait, parallèlement, l'augmentation de la teneur en anhydride sulfureux par oxydation du soufre libre (gr. I, n° 2 et gr. II, n° 4). La température à laquelle se produirait cette dernière réaction est peu élevée puisque les gaz contiennent encore du méthane et de l'oxyde de carbone qui n'avaient pas été signalés par les auteurs qui nous ont précédé.

2° Les gaz prélevés dans la lave en fusion de la coulée naissante présentent un grand intérêt en raison des circonstances singulières de leur captation. Là encore, le faible pourcentage d'oxygène révèle une contamination par l'air qui était difficilement évitable, mais qui ne suffit pas à expliquer la forte teneur en azote et gaz rares. D'ailleurs, le dosage de l'ensemble de ces derniers a donné un rapport : $100 \times$ gaz rares/$N_2 = 0,842$, alors que sa valeur est 1,177 dans l'air atmosphérique. Mais le fait important est la teneur en hydrogène comparable à une de celles obtenues par Ponte et qui permet de considérer le rôle dominant que joue ce gaz dans les explosions du type strombolien. D'autre part, on note un pourcentage élevé en anhydride sulfureux.

3° Cette dernière remarque subsiste au sujet des gaz occlus dans les laves provenant des coulées incandescentes. Parallèlement, pour celles-ci, la teneur en hydrogène est relativement faible, ainsi que le volume total de gaz anhydres et l'eau libérable jusqu'à 1000°. On doit donc admettre que le magma qui alimentait les coulées, avait préalablement subi un dégazage partiel. Ce phénomène est particulièrement net pour la coulée du 20 octobre en la comparant à la bombe projetée le même jour par le cratère Nord-Est. Un tel dégazage a pu se produire grâce à une pseudo-stagnation du magma avant son effusion, ce qui confirmerait l'existence d'une chambre magmatique à très faible profondeur.

(1) CH. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et F. LEBLANC, *Ann. Chim. Phys.*, 52, 1858, p. 5-63.
(2) F. FOUQUÉ, *Comptes rendus*, 61, 1865, p. 564.
(3) DE FIORE, *Acireale*, 1922.
(4) A. BRUN, *Recherches sur l'exhalaison volcanique*, Paris, 1911.
(5) G. PONTE, *Atti Accad. Lincei*, 33, (1), 1924, p. 237-241.
(6) M. CHAIGNEAU, H. TAZIEFF et R. FABRE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2482.
(7) M. CHAIGNEAU, R. FABRE et H. TAZIEFF, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 561.
(8) M. CHAIGNEAU et M. DEBRUNE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2427 et 3842.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, Paris.*)

SÉISMOLOGIE. — *Amplitude des ondes sismiques de* 2100 *à* 2 800 km *en France sur une direction sud-nord.* Note de M. **Yves Rocard**, transmise par M. Francis Perrin

Une loi d'amplitude-distance est donnée pour les ondes P parvenues en France d'un séisme au Hoggar à 2100-2800 km.

Un séisme survenu au Hoggar le 1er mai 1962, pouvant être une explosion nucléaire française souterraine, nous a permis, par les forts signaux sismiques reçus en France, d'établir une loi de variation d'amplitude des ondes P en fonction de la distance.

Grâce au Commissariat à l'Énergie atomique et à l'École Normale Supérieure, il a été possible de mettre en station 14 sismographes identiques en 14 stations dont l'une au Welschbruch traitée par l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg. Nos enregistrements conduisent à une lecture précise de l'amplitude, et à une mesure simultanée du bruit d'agitation permanent de la Terre.

La figure ci-jointe réunit les données concernant l'amplitude, en valeur relative, jointes à l'appréciation du bruit de fond à la même échelle. Les valeurs absolues sont intéressantes aussi mais mériteraient une discussion étendue réservée pour une autre publication. Les stations sont notées par le village le plus proche, à leur distance approximative correcte.

On voit que le site des Pyrénées reçoit deux fois plus fort que les sites de Normandie (Flers, Gorron). Il y a un manque absolu de signal (illisible dans le bruit) à 2160-2170 km sur trois sismographes dont l'un sur du granite et les deux autres sur du calcaire.

A l'exception de ces deux appareils mentionnés, toutes les autres stations sont d'ailleurs sur du granite.

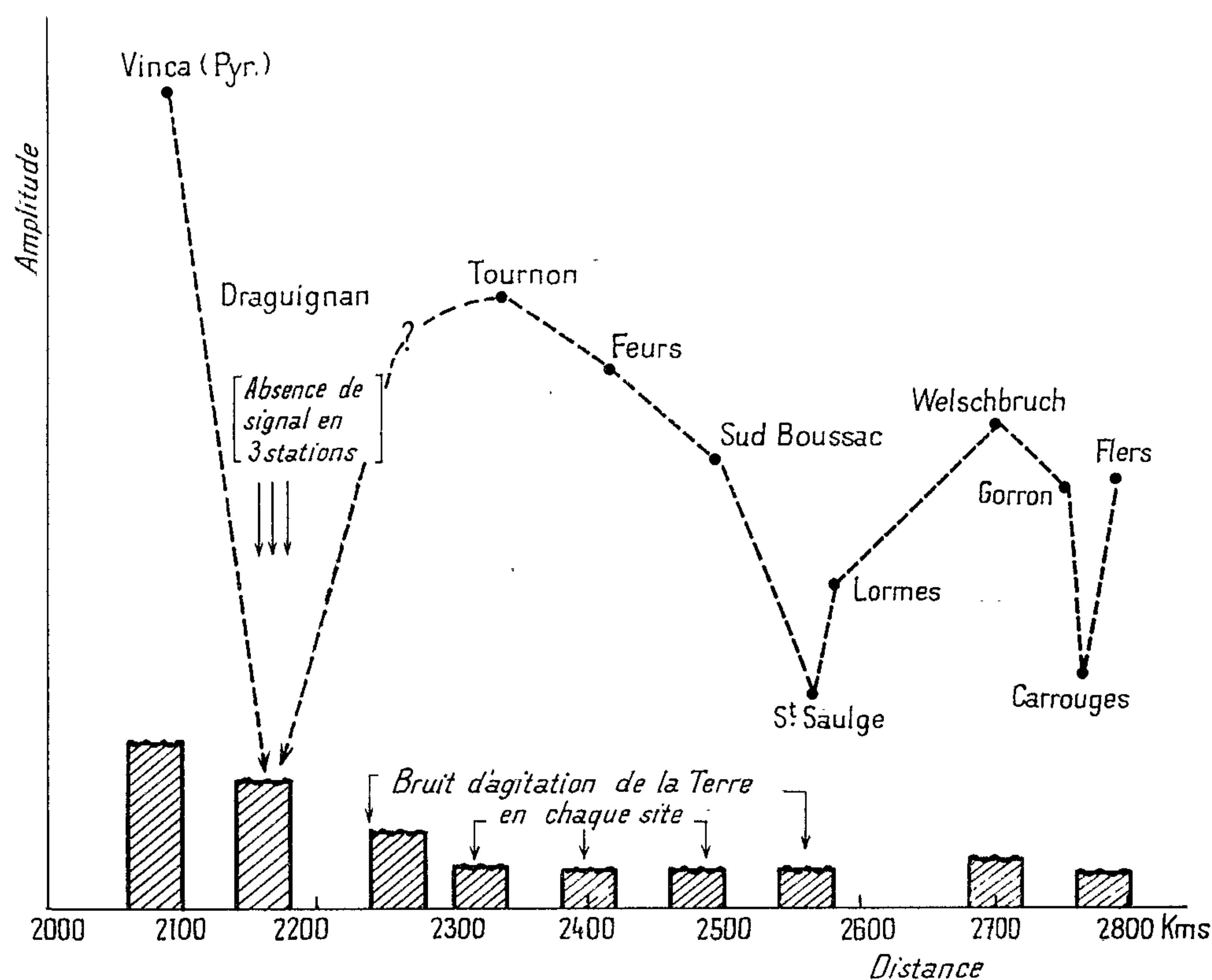
A partir de 2 350 km, on observe une certaine régularité dans les amplitudes. Les six stations au-delà de 2 560 km sont télésismiques et s'enregistrent à distance.

On remarque encore que le bruit de fond de la Terre agréablement faible au-delà de 2 300 km est au contraire élevé dans les Pyrénées et en Provence.

Le document ici présenté est l'équivalent des données qu'a fait connaître C. Romney pour les explosions du Nevada enregistrées en une seule direction vers l'Est. Bien que nous présentions ici le même genre d'effets, la propagation Sahara vers le Nord se révèle (comparée à celle du Nevada vers l'Est) dans l'ensemble plus régulière, avec un trou à 2 170 km et un renforcement à 2 090 km qu'on ne trouve pas semblables aux accidents du Nevada, et enfin, en valeur absolue, les signaux sont en moyenne quatre fois plus faibles, comme nous l'avions annoncé par avance [1].

En dehors des ondes P étudiées ici, nous pouvons annoncer qu'une station équipée en sismographes ondes longues a donné à Flers une onde de Rayleigh très nette.

Enfin, un dernier point concerne la difficile question de l'identification des explosions nucléaires et de leur différenciation des séismes naturels par le seul moyen de leurs signaux sismiques. Il est *possible* qu'une explo-



Amplitude relative en ondes P en France
en fonction de la distance à un épicentre au Hoggar.

sion *ponctuelle* puisse *théoriquement* se distinguer, à grands renforts d'analyse de Fourier des enregistrements, mais *en fait*, au fur et à mesure que des tirs souterrains s'exécutent effectivement, on voit bien que l'attaque du sol n'est ponctuelle qu'au début, et que des phénomènes accessoires mais toujours présents, tels l'effondrement de la cavité, viennent modifier d'une manière très variable l'aspect sismique global de l'explosion.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(¹) Y. ROCARD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1316.

OCÉANOGRAPHIE. — *Les bancs de sable sous-marins des abords d'Ouessant et de la Chaussée de Sein (Finistère).* Note (*) de MM. **Félix Hinschberger** et **André Guilcher**, présentée par M. André Gougenheim.

A l'Ouest des côtes de Bretagne, quatre bancs de sable assez importants s'élèvent, dans l'Iroise et à ses abords immédiats, au-dessus de fonds relativement peu accidentés, et compris entre 70 et 90 m de profondeur. Ce sont : le banc du Four, au Nord-Ouest d'Ouessant et à 5 milles de la côte du Léon; le haut-fond d'Ouessant, à 4 milles au Sud-Ouest de cette île; le haut-fond d'Ar Men, à 5 milles du phare d'Ar Men, au Nord-Nord-Ouest de la Chaussée de Sein; le haut-fond appelé Kafarnao par les pêcheurs de Sein, à peu près symétrique du haut-fond d'Ar Men par rapport à la Chaussée, au Sud-Sud-Ouest de laquelle il se trouve. Ces bancs ont été étudiés en août-septembre 1961, au moyen du petit bâtiment de recherche côtière *Kornog*, du Centre National de la Recherche Scientifique, par sondages (sondeur Atlas Werke) et dragages (drague Rallier du Baty). Les positions ont été déterminées au Decca.

Les échogrammes obtenus ont permis de préciser la topographie des quatre bancs. Il est notamment apparu qu'ils sont affectés, sur des parties plus ou moins étendues de leur surface, par des rides de grand format ou *ridens*. Ainsi, dans la moitié sud de Kafarnao, existent des rides géantes de 500 m environ de longueur d'onde, et de 15 à 25 m de hauteur relative; dans la moitié nord, les rides sont plus nombreuses et plus petites. Le haut-fond d'Ar Men s'accidente dans le Sud de rides de 2 à 3 m de haut et 150 m de longueur d'onde, de profil à peu près symétrique. Sur le haut-fond d'Ouessant, les rides sont nettement dissymétriques, hautes de 5 à 10 m, espacées de 100 m environ. Le Nord du banc du Four comporte aussi trois grandes rides de 10 à 15 m de haut, et plusieurs centaines de mètres de longueur d'onde. Les deux bancs les plus étendus sont ceux qui encadrent la Chaussée de Sein; mais le haut-fond d'Ouessant est plus épais; le banc du Four est le plus proche de la surface de la mer (sommet à 38 m de profondeur), mais peut-être a-t-il un squelette rocheux.

La nature des quatre bancs a été déterminée par 76 dragages. Tous apparaissent comme formés d'un sable extrêmement calcaire : les 2/3 des échantillons analysés renferment plus de 90 % de carbonate de calcium, et plusieurs avoisinent 99 %. Le sable de Kafarnao est le plus totalement calcaire; au haut-fond d'Ouessant, la fraction minérale est moins négligeable. Le calcaire est exclusivement organogène : fragments de Lamellibranches, d'Oursins, etc., et, particulièrement, nombreux articles de *Cellaria* (Bryozoaires), ce qui montre que nos bancs prolongent la région riche en *Cellaria* cartographiée récemment à l'entrée Sud-Ouest de la Manche par Boillot [1]. Les différences de granulométrie ne sont pas nulles,

mais peu importantes; le classement est presque toujours bon; le maximum granulométrique est généralement unique, et compris entre 0,75 et 0,45 mm. Ainsi, la constitution des bancs est dans l'ensemble très homogène, bien

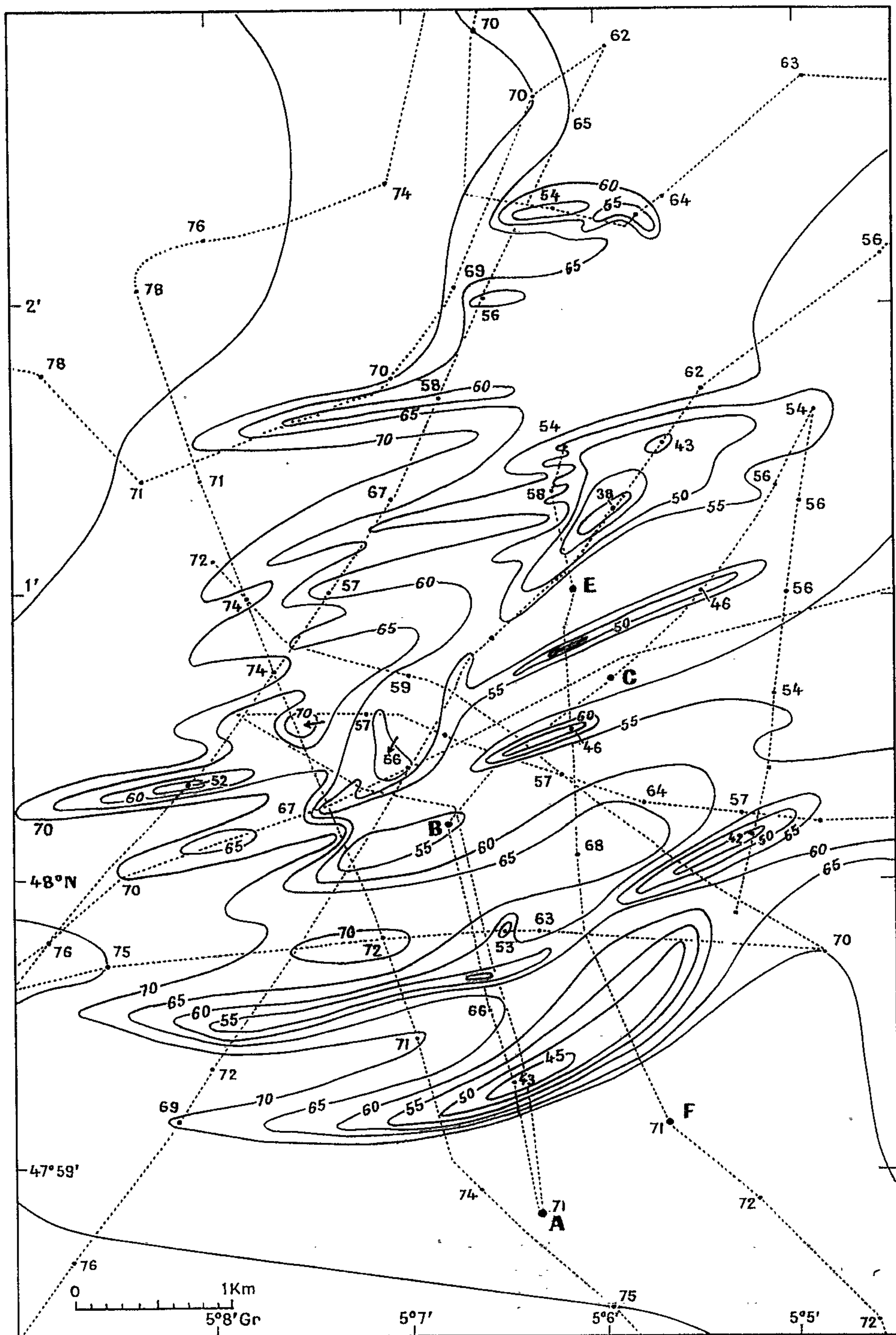


Fig. 1. — Haut-fond Kafarnao. Profondeurs en mètres sous les plus basses mers. Équidistance des isobathes : 5 m. En pointillé : routes du *Kornog*.

qu'ils soient séparés les uns des autres par des distances assez considérables. Ils sont donc probablement le résultat d'une seule et même cause formatrice.

En effet, tout porte à penser que ces quatre bancs de sable coquillier sont mis en place par les courants de marée. De type alternatif et très violents dans les détroits et sur les seuils rocheux encadrant l'Iroise, les courants voient leur vitesse décroître de part et d'autre, là où la profondeur et la section disponible augmentent. La Chaussée de Sein et le chenal du Fromveur sont l'obstacle et le resserrement aux débouchés desquels se développent nos bancs; le chenal du Four joue aussi un rôle dans la formation du banc du Four, dont il explique partiellement la forme. A Kafarnao, les dissymétries observées dans les ridens ne se renversent pas du flot au jusant; si ce fait est général, chaque banc correspond à un courant, de flot ou de jusant, l'emportant sur le courant opposé. Des mesures de courant que nous nous proposons de faire à proximité du fond, et de nouveaux échogrammes, pourront éprouver et préciser par la suite nos interprétations.

En Manche occidentale, d'autres bancs de sable situés assez près des côtes sont dans des lieux de ralentissement des courants : ainsi, ceux qu'on a signalés de part et d'autre de l'île de Batz et près des Triagoz ([2]); le Skerries Bank, qui comporte des ridens, en arrière de Start Point ([3]); et, probablement aussi, le banc situé à l'Est des roches de Bréhat et de Paimpol ([4]).

(*) Séance du 28 mai 1962.
([1]) G. Boillot, *Cahiers de Biologie marine* (Roscoff), 2, 1961, p. 187-208.
([2]) G. Boillot, *Ibid.*, 1, 1960, p. 3-23.
([3]) A. H. W. Robinson, *Geogr. Journal*, 127, 1961, p. 63-77.
([4]) A. Guilcher, *Norois*, 9, 1962, p. 66.

(*Instituts de Géographie des Facultés des Lettres des Universités de Paris et de Caen.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence comparée de la sérotonine (5-hydroxytryptamine) et de l'acide naphtalène-acétique utilisés aux mêmes concentrations, sur la croissance pondérale d'explantats de tubercules d'hiver de Topinambour cultivés en présence ou en l'absence de glucose.* Note (*) de M. **Pierre Niaussat** et Mlle **Claudine Dubois**, présentée par M. Roger Gautheret.

Lorsqu'on met en culture des portions de tubercules de Topinambour prélevés en hiver, dont les réserves glucidiques sont assez constantes, on peut suivre l'évolution de la croissance pondérale des explantats en fonction des glucides, d'une part et, d'autre part, des régulateurs de croissance ajoutés au milieu de culture.

Recherchant l'influence exercée sur la croissance par la 5-hydroxytryptamine, qu'on sait maintenant être présente chez de nombreuses plantes supérieures (1), nous avons cherché à comparer entre elles les croissances pondérales moyennes d'explantats de tubercules d'hiver de Topinambour cultivés, les uns en présence d'acide naphtalène-acétique (A. N. A.), les autres en présence de sérotonine, à des concentrations identiques, et cela en présence ou en l'absence de glucose dans les milieux de culture.

Nous avons utilisé des explantats prélevés à l'emporte-pièce sur des tubercules d'hiver de Topinambour (*Helianthus tuberosus* L.) prélevés à la fin de l'automne dans les champs de culture du Centre National de la Recherche Agronomique. Nous avons ainsi préparé 192 explantats, disposés en huit séries de 24 tubes chacune.

La pesée de chaque explantat a été réalisée par différence entre le poids du tube de culture préparé, mais vide, et le poids du tube de culture une fois l'explantat mis en place. La culture de tous ces explantats a duré six semaines. Le poids final de chaque explantat a été alors mesuré dans les mêmes conditions.

Les explantats furent répartis sur milieu de Knop (macroéléments) auquel on ajoutait ou non du glucose, de l'A. N. A. ou de la sérotonine, de la manière suivante :

Tous les tubes contiennent : Knop macroéléments + vitamine B_1 + Heller oligoéléments + Agar. En outre, suivant les séries on ajoute :

— Séries sans glucose :

Série n° I : Témoins.
» n° VII : Sans glucose + sérotonine 10^{-8} g/ml.
» n° VIII : Sans glucose + A. N. A. 10^{-8} g/ml.

— Séries avec glucose :

Série n° II : Témoins-glucose 3 %.
» n° III : Glucose 3 % + A.N.A. 10^{-6} g/ml.
» n° IV : » + sérotonine 10^{-6} g/ml.
» n° V : » + A. N. A. 10^{-8} g/ml.
» n° VI : » + sérotonine 10^{-8} g/ml.

Les résultats, exprimés en pourcentage d'accroissement pondéral moyen par comparaison à l'accroissement pondéral de base de 100 % correspondant aux croissances pondérales moyennes des témoins, montrent, pour les explantats cultivés en présence d'A. N. A. 10^{-6} g/ml ou de 5-hydroxytryptamine 10^{-6} g/ml, un meilleur accroissement pondéral moyen que pour les témoins, du moins pour les explantats cultivés en présence de substrats glucidiques dans le milieu.

TABLEAU I.

Gain pondéral exprimé en pour-cent par rapport au gain du témoin.

Milieu.	Série n° I : Témoins.	Série n° VII : Sérotonine 10^{-8}.	Série n° VIII : Sérotonine A. N. A. 10^{-8}.
A. Milieu de Knop, sans sucre...	100 % $\overline{m} = 0,16$	92 % $\overline{m} = 0,14$	152 % $\overline{m} = 0,24$

Milieu.	Série n° II : Témoins.	Série n° III : A. N. A. 10^{-6}.	Série n° IV : Sérotonine 10^{-6}.	Série n° V : A. N. A. 10^{-8}.	Série n° VII : 10^{-8}.
B. Milieu de Knop, avec sucre...	100 % $\overline{m} = 0,1144$	1089,75 % $\overline{m} = 1,2236$	218,09 % $\overline{m} = 0,2460$	121,3 % $\overline{m} = 0,1323$	148,2 % $\overline{m} = 0,1638$

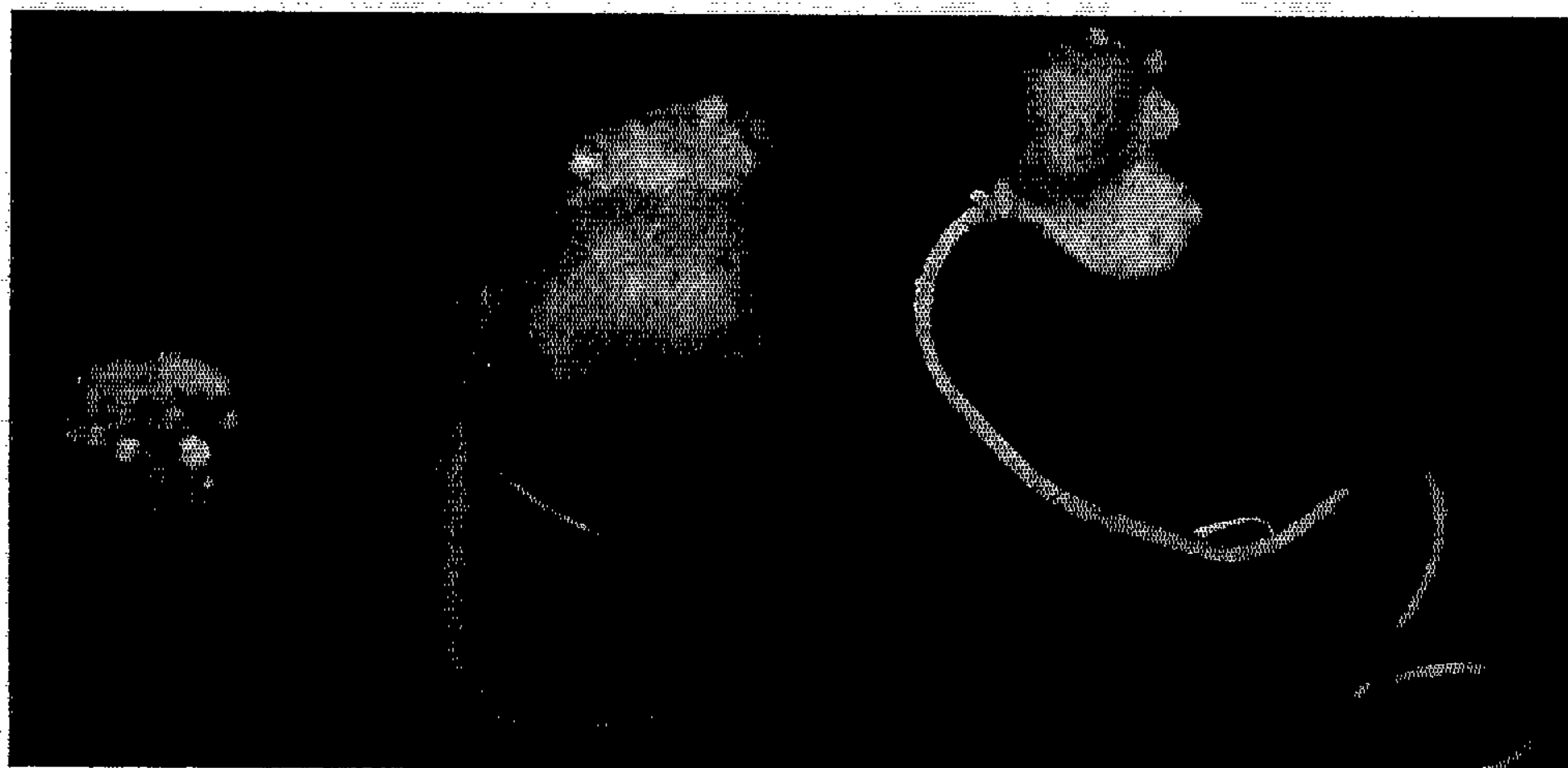
L'examen des moyennes évoque une hétérogénéité de ces séries. Le test de Bartlett montre qu'il y existe en effet trois populations homogènes : La série A (χ_2 : 0,8037 pour deux degrés de liberté), une partie de la série B (séries II, V, VI) pour lesquelles χ_2 : 4,0633 pour deux degrés de liberté, et finalement le reste de la série B (II, III, IV).

L'analyse de variance sur la série A montre un F calculé de 3,70 pour un F dans les Tables de 3,17, à la probabilité de 95 %, la p.p.d.m.s. étant de 0,0654. La variance sur les séries II, V, VI de B montre un F calculé de 0,5 pour un F dans les Tables de 3,17 à 95 % de probabilité, la p.p.d.m.s. étant de 0,12. Enfin, l'étude de la variance appliquée au reste de la série B (II, III, IV) montre un F calculé de 35 pour un F dans les Tables de 5,01 à 99 % de probabilité, la p.p.d.m.s. étant de 1,03. En outre, le test de Student recherché entre les séries II et IV donne, pour 35 degrés de liberté, t : 4,669, ce qui fait $p < 0,01$ et permet d'attribuer un aspect significatif à la différence de croissance pondérale.

Les photographies mettent en évidence l'aspect qualitatif observé chez certains explantats en fin de culture.

Quoique le mode d'évaluation d'une croissance soit toujours délicat (²) nous pensons que les modifications de poids frais observées ici peuvent être utilisées comme critères de croissance.

Les différences de croissance observées suivant la présence ou l'absence de substrats glucidiques dans le milieu soulignent l'effet possible d'activation métabolique provoqué par la présence d'A. N. A. et dans une bien moindre proportion par la sérotonine. Celle-ci, lorsqu'elle est employée à des concentrations très basses, semble même pouvoir jouer un rôle freinateur, soit sur le métabolisme, soit au moins sur l'accroissement pondéral, comme le montrent les résultats de la série VII.



II. III. IV.

Aspect présenté par les explantats au bout de six semaines de culture.

II (Témoin-Glucose, 3 %); III (Glucose, 3 %; A.N.A., 10^{-6}); IV (Glucose, 3 %; Sérotonine, 10^{-6}).

En résumé : il semble que la 5-hydroxytryptamine puisse, dans certaines conditions, améliorer la croissance pondérale moyenne d'explantats de tubercules d'hiver de Topinambour. Mais cette activité stimulatrice de la sérotonine sur la croissance pondérale est néanmoins plus faible que celle de l'A. N. A. utilisé aux mêmes concentrations. A certaines concentrations très faibles, et en l'absence de glucides dans le milieu, la sérotonine semble au contraire jouer un rôle freinateur sur l'accroissement pondéral des explantats. Cette activité régulatrice pourrait donc bien s'exercer par l'intermédiaire du métabolisme et en partie au moins au niveau du métabolisme glucidique.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(¹) C. BULARD et A. CARL LEOPOLD, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1382.

(²) R. J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson et Cie, Paris, 1959.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Faculté des Sciences, Bordeaux* et *Laboratoire de Physiologie végétale du C.N.R.A., Versailles.*)

PROTISTOLOGIE. — *Position systématique du Cilié Holotriche* Leptopharynx costatus *Mermod*, 1914. Note (*) de Mlle **Annie Prelle**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

L'hétérogénéité de caractères morphologiques rencontrée chez le Cilié Holotriche *Leptopharynx costatus* en fait une forme d'un grand intérêt phylogénétique. Une armature pharyngienne en forme de nasse d'une part, deux courtes polycinéties dans le champ buccal, un mode de stomatogenèse semi-autonome rapprochant *Leptopharynx* de *Pseudomicrothorax* [1] d'autre part, sont autant de caractères distinctifs de deux groupes de Ciliés Holotriches : les Gymnostomes *Cyrtophorina* et les Hyménostomes. Il est, en effet, impossible de rattacher *Leptopharynx* à l'ordre des Trichostomes ainsi que l'avait fait Kahl [2] dans la mesure où, chez les Trichostomes, la présence d'un vestibule prébuccal possédant des rangées de cils indépendants, d'origine somatique, constitue actuellement un caractère restrictif.

L'hypothèse émise, dans une précédente publication [3], et tendant à considérer *Leptopharynx* comme un Hyménostome primitif me paraît actuellement contestable. Exception faite de la présence dans le champ buccal de deux membranelles à double rangée de cinétosomes, le seul caractère qui permette de rattacher cet Infusoire à l'ordre des Hyménostomes est son mode de stomatogenèse. Toutefois, la morphogenèse buccale fait intervenir, en plus d'une cinétie stomatogène, un champ permanent de cinétosomes sans équivalent dans l'ensemble des Ciliés Holotriches, sauf chez *Pseudomicrothorax* où existe, en outre, un agencement tétrahyménien de la ciliature buccale. Ajoutons à cela la présence d'une nasse (inexistante chez *Tetrahymena* et les genres voisins), l'absence d'une membrane paraorale droite et d'une vraie cavité buccale. Enfin est-il logique de considérer *Leptopharynx* (et *Pseudomicrothorax*) comme un terme de passage entre les Gymnostomes *Cyrtophorina* d'une part, les Hyménostomes d'autre part, chez lesquels la morphogenèse buccale, moins évoluée, ne fait intervenir qu'une cinétie stomatogène ?

D'autre part, puisque certaines particularités sont susceptibles d'établir une relation entre *Leptopharynx* et les Gymnostomes, dans quelle mesure ce genre ne pourrait-il pas être alors un Gymnostome ? Il est évident qu'aucun caractère ne peut le rapprocher des formes les plus simples : les *Rhabdophorina*. Plus intéressant est le cas des Gymnostomes *Cyrtophorina* qui se subdivisaient encore récemment en deux familles (abstraction faite des Dystériens très spécialisés) : les *Nassulidæ*, à ciliature somatique bipolaire et uniforme, sans différenciation ciliaire proprement buccale et les *Chlamydodontidæ* chez lesquels la ciliature somatique réduite

est localisée presque exclusivement sur la face ventrale et où existe autour de la bouche un complexe ciliaire de trois cinéties.

Leptopharynx possède plusieurs caractères qui peuvent faire admettre l'hypothèse d'un rapprochement avec cette seconde famille, comme l'avait déjà affirmé Mermod [1] : la configuration de la ciliature somatique, la localisation du péristome et surtout l'existence d'un cytopharynx entouré d'une nasse typique rappellent certaines structures propres à la famille des *Chlamydodontidæ*. Pourtant, malgré un processus de stomatogenèse qui évoque par certains aspects celui des Chlamydodontes, il est impossible de trouver chez ces derniers l'équivalent du champ infraciliaire postérieur. En outre, le macronoyau de *Leptopharynx* est du type courant (homéomère) tandis que celui des Chlamydodontes est toujours hétéromère.

En conséquence, si *Leptopharynx* est un Gymnostome, il faudra envisager et justifier la création d'une famille nouvelle.

La famille des *Paranassulidæ*, récemment créée par Fauré-Fremiet [2], pourrait peut-être nous apporter la solution. Cette famille réunit, en effet, à côté des espèces du genre *Paranassula* celles du genre *Pseudomicrothorax*. Il faut aussitôt remarquer que chacune de ces espèces montre un type différent de ciliature buccale : chez *Paranassula microstoma*, l'infraciliature buccale rappelle celle des Chlamydodontes, à la différence près qu'il s'agit ici, non pas de rangées ciliaires simples, mais de trois vraies membranelles; chez *Paranassula brunnea*, la morphogenèse, comparable à celle des Hyménostomes, conduit à la réalisation d'une ciliature buccale d'un type très particulier totalement inconnu; chez *Pseudomicrothorax*, la ciliature buccale est de type tétrahyménien.

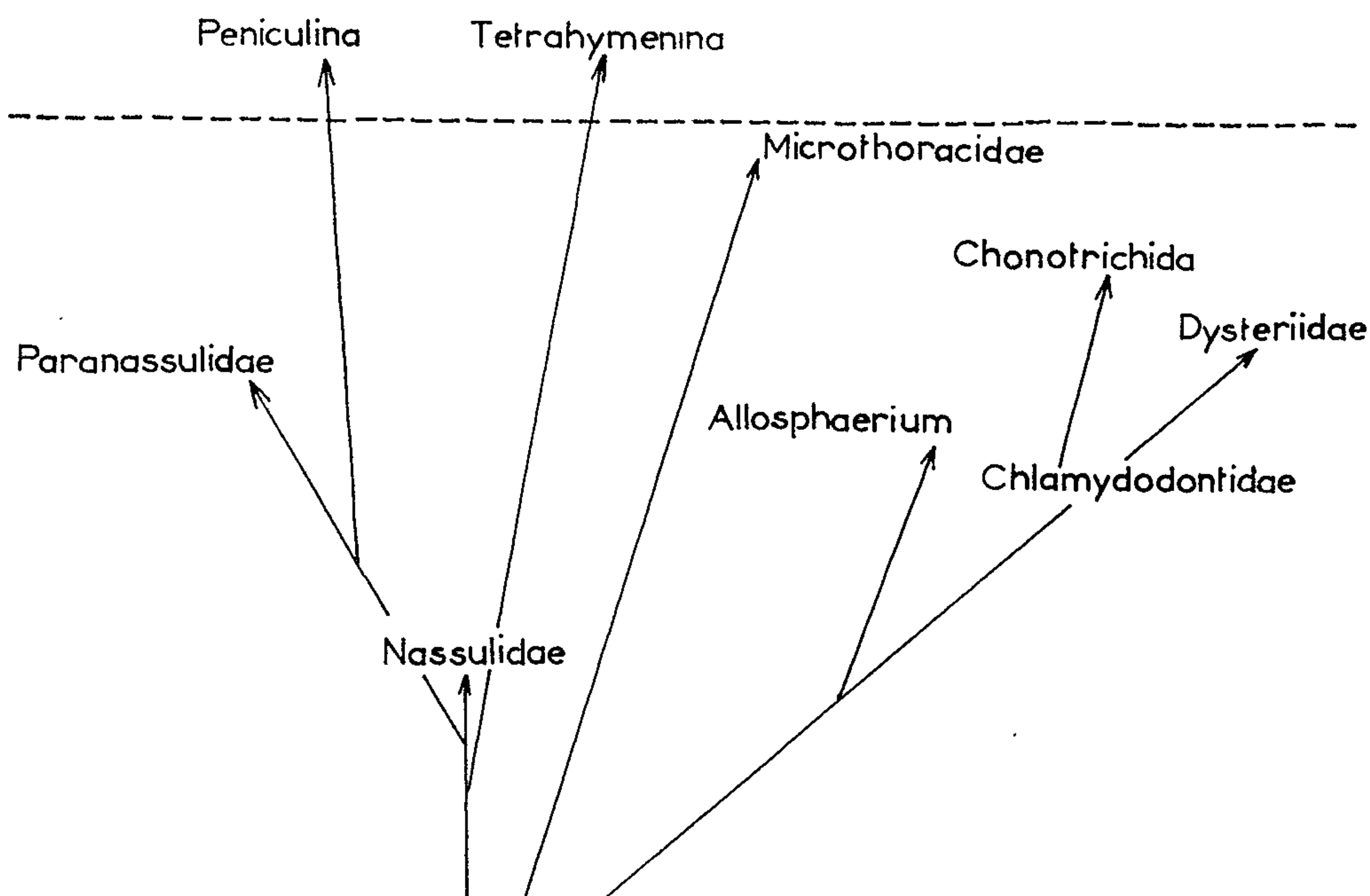
Par les caractères qu'il partage avec *Pseudomicrothorax*, *Leptopharynx* serait donc un membre de cette famille polyphylétique que Fauré-Fremiet considère comme une étape de la suite évolutive conduisant des Gymnostomes aux Hyménostomes. Mais à propos de *P. brunnea*, Fauré-Fremiet écrit : « il faut remarquer que ce type de ciliature buccale est resté sans avenir » et plus loin : » le cas de *P. microstoma* apparaît comme une tentative dont il n'est aucunement prouvé qu'elle conduise à l'un des types connus de Ciliés Hyménostomes ». Est-ce alors par des formes voisines de *Pseudomicrothorax* et *Leptopharynx* que l'évolution aurait conduit, par perte de la nasse vers les Tétrahyméniens, par persistance d'une armature pharyngienne vers les Péniculiens ?

Ne devrait-on pas, dans ces conditions, séparer les genres *Paranassula* et *Pseudomicrothorax*, ne possédant en commun que des caractères de convergence et réunir les espèces des genres *Leptopharynx* et *Pseudomicrothorax* dans une famille nouvelle, constituant, à l'intérieur des Gymnostomes *Cyrtophorina*, un rameau apparemment sans évolution ultérieure. La famille des *Microthoracidæ* (Wrzesniowski, 1870) groupant les genres

Microthorax, Drepanomonas, Leptopharynx et *Pseudomicrothorax* pourrait alors être reprise, avec la définition que nous venons d'en donner.

Ceci nous conduit, alors, à revoir la phylogénie des Gymnostomes *Cyrtophorina*. Elle serait différente de celle qui est couramment admise, en ce sens, qu'à partir des Infusoires les plus simples, il y aurait une explosion de formes présentant de nombreux caractères de convergence. Nous rejoignons ainsi l'hypothèse de Dobrzanska [6] qui, montrant les nombreux caractères que partage *Allosphærium* avec les Chlamydodontes et les Chonotriches, imagine à l'intérieur des Gymnostomes plusieurs lignées démontrant les tendances évolutives du groupe.

En résumé, les grands traits de l'évolution des Gymnostomes *Cyrtophorina* pourraient être ainsi tracés, en tenant compte des remarques de Dobrzanska et de l'opinion de Fauré-Fremiet, selon laquelle « la frange ciliaire des *Nassulidæ* est une structure qui n'a pas évolué ».



(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) J. C. THOMPSON et J. O. CORLISS, *J. Protozool.*, 5, 1958, p. 175.

(2) A. KAHL, *Arch. für Protistenk.*, 55, 1926, p. 179.

(3) A. PRELLE, *Bull. Biol. France-Belgique*, 95, 1961, p. 731.

(4) G. MERMOD, *Rev. Ssse Zool.*, 22, 1914, p. 31.

(5) E. FAURÉ-FREMIET, *Cahiers Biol. marine*, 3, 1962, p. 61.

(6) J. DOBRZANSKA, *Ist International Conferance of Protozool.*, Praha, 1961, Abstr.

(*Centre de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

CYTOLOGIE. — *Mode d'accroissement des myofibrilles au cours de la nymphose de* Calliphora erythrocephala (*Mg.*). Note (*) de M. **Jacques Auber**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude au microscope électronique du développement des muscles du vol de *Calliphora erythrocephala* permet d'observer, principalement vers le 4e jour de la nymphose, autour de myofibrilles présentant le même type d'organisation que celles de l'imago, de nombreux filaments longitudinaux, rectilignes et tubulaires. Ils diffèrent néanmoins des myofilaments primaires par leur diamètre, qui est légèrement supérieur. D'autre part, ils ne sont pas interrompus au niveau de la strie Z. Les aspects observés suggèrent que ces filaments puissent s'accoler aux myofibrilles préexistantes et contribuer à leur accroissement.

Le développement des muscles principaux du vol des Insectes, et tout particulièrement des Diptères, a été suivi à l'aide du microscope ordinaire par plusieurs auteurs, dont Pérez [1] et Tiegs [2], mais certains problèmes soulevés par l'étude de la myofibrillogenèse ne peuvent être abordés qu'avec l'aide du microscope électronique; nous avons entrepris ce travail sur les fibres géantes qui composent les muscles du vol de *Calliphora erythrocephala* (Mg).

La nymphose de *Calliphora erythrocephala* dure environ 10 jours, lorsqu'elle s'effectue à 25°C. Dès le 2e jour de cette nymphose, des éléments fibrillaires apparaissent en amas à la périphérie des ébauches des fibres musculaires [3]. Ces formations se répartissent ensuite en petits faisceaux d'une trentaine de filaments. Si l'on examine ces faisceaux vers le 4e jour de la nymphose, ils offrent, malgré leur petit diamètre, une structure comparable à celle des myofibrilles de l'imago [4] : des coupes transversales montrent des myofilaments primaires tubulaires, disposés suivant un arrangement hexagonal, et des myofilaments secondaires situés chacun à mi-distance entre deux myofilaments primaires; des ponts transversaux

EXPLICATION DES FIGURES.

Micrographies électroniques de muscles du vol (muscles longitudinaux dorsaux) chez *Calliphora erythrocephala.* Fixation par le mélange bichromate de potassium-tétroxyde d'osmium, tamponné à pH 7,4. Inclusion à l'araldite. Coloration sur coupes par l'acide phosphotungstique.

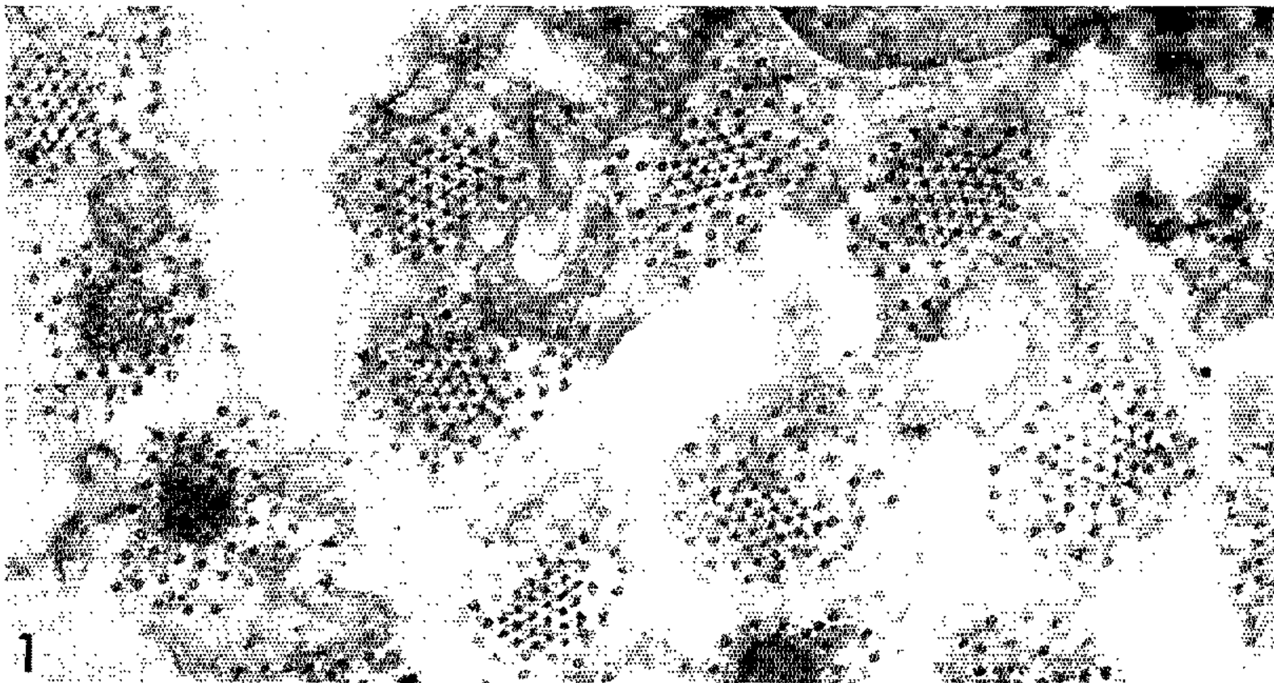
Figures 1, 2 et 3 : nymphes âgées de 4 jours et 8 h, à 25°C.

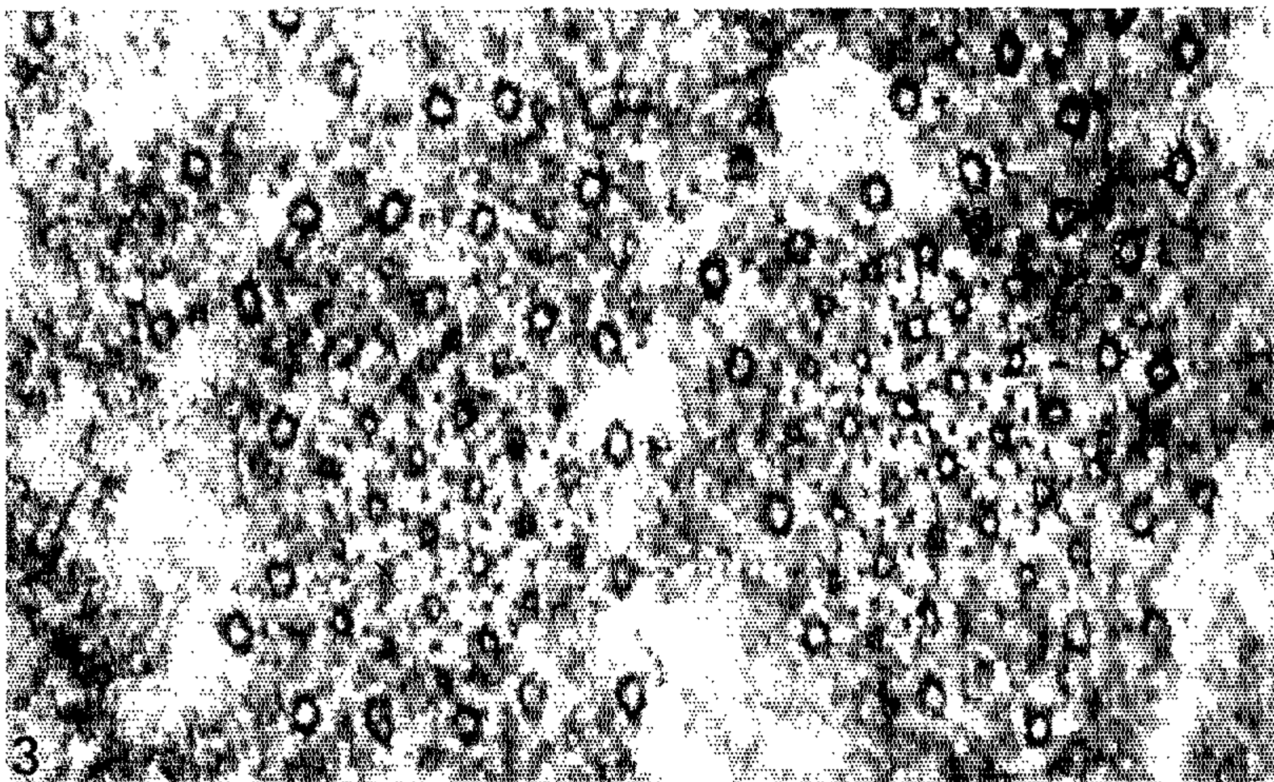
Fig. 1. – Coupe transversale montrant les myofibrilles entourées de filaments tubulaires libres (G × 38 000).

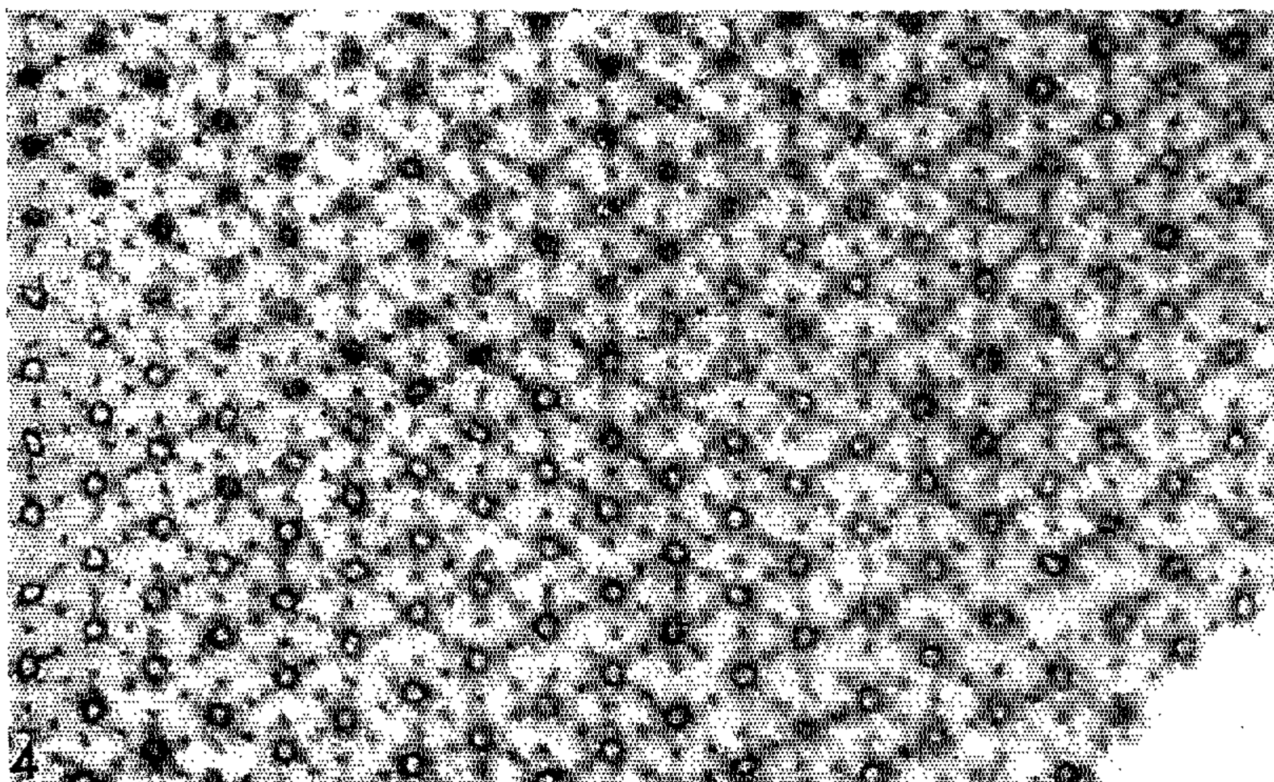
Fig. 2. — Coupe longitudinale montrant quelques sarcomères d'une myofibrille, et, dans le sarcoplasme environnant, des filaments tubulaires continus (G × 38 000).

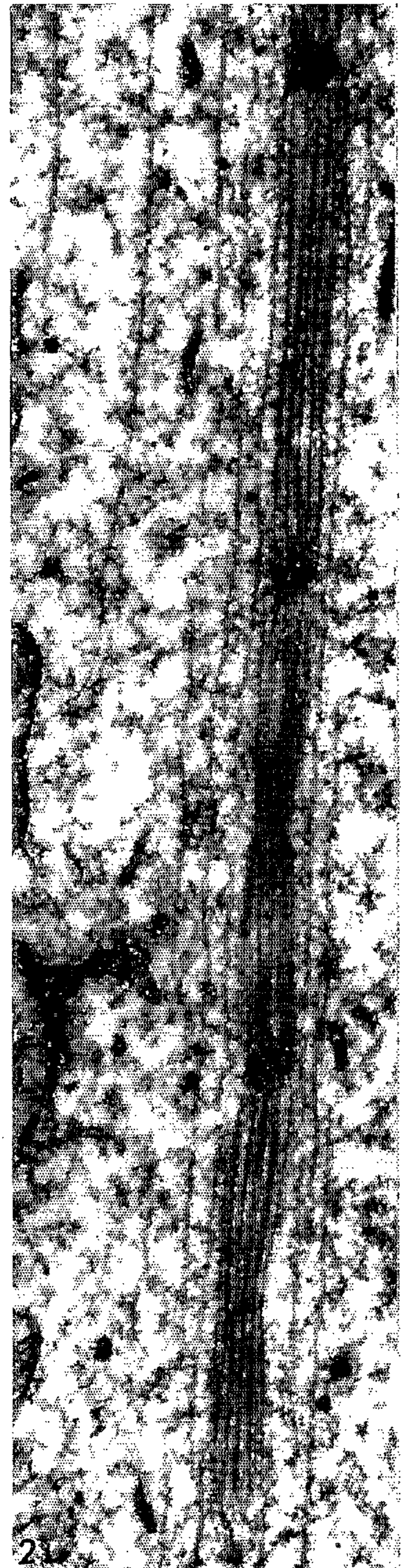
Fig. 3. — Coupe transversale de myofibrilles au niveau de la bande A. L'arrangement et la structure des myofilaments sont comparables à ceux de l'imago (*fig.* 4). Autour des myofibrilles, on observe des filaments tubulaires dont le diamètre est supérieur à celui des myofilaments primaires (G × 145 000).

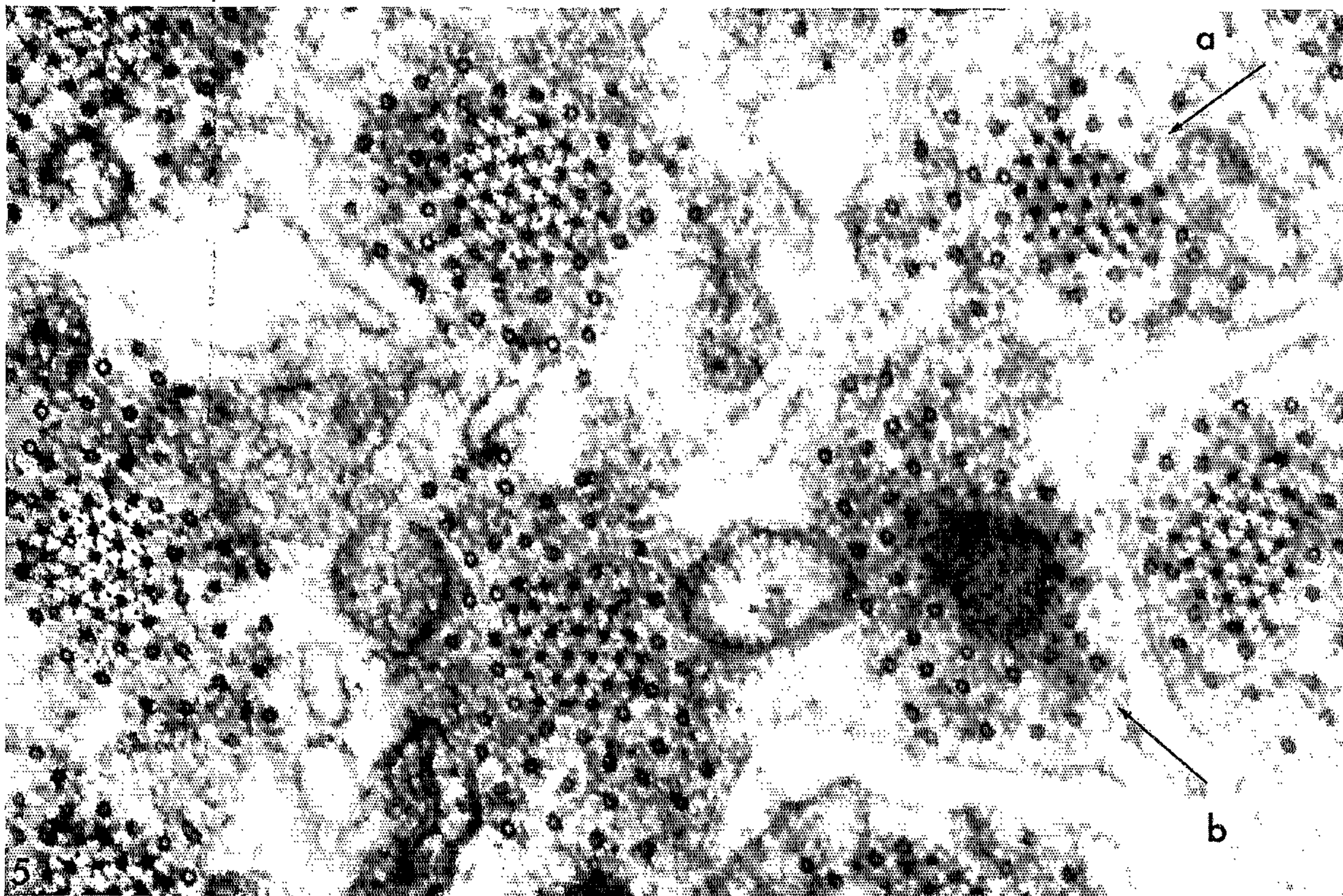
Fig. 4. — Coupe transversale d'une portion de myofibrille d'imago, au niveau de la bande A (G × 145 000).


1


3


4


2


a
b
5

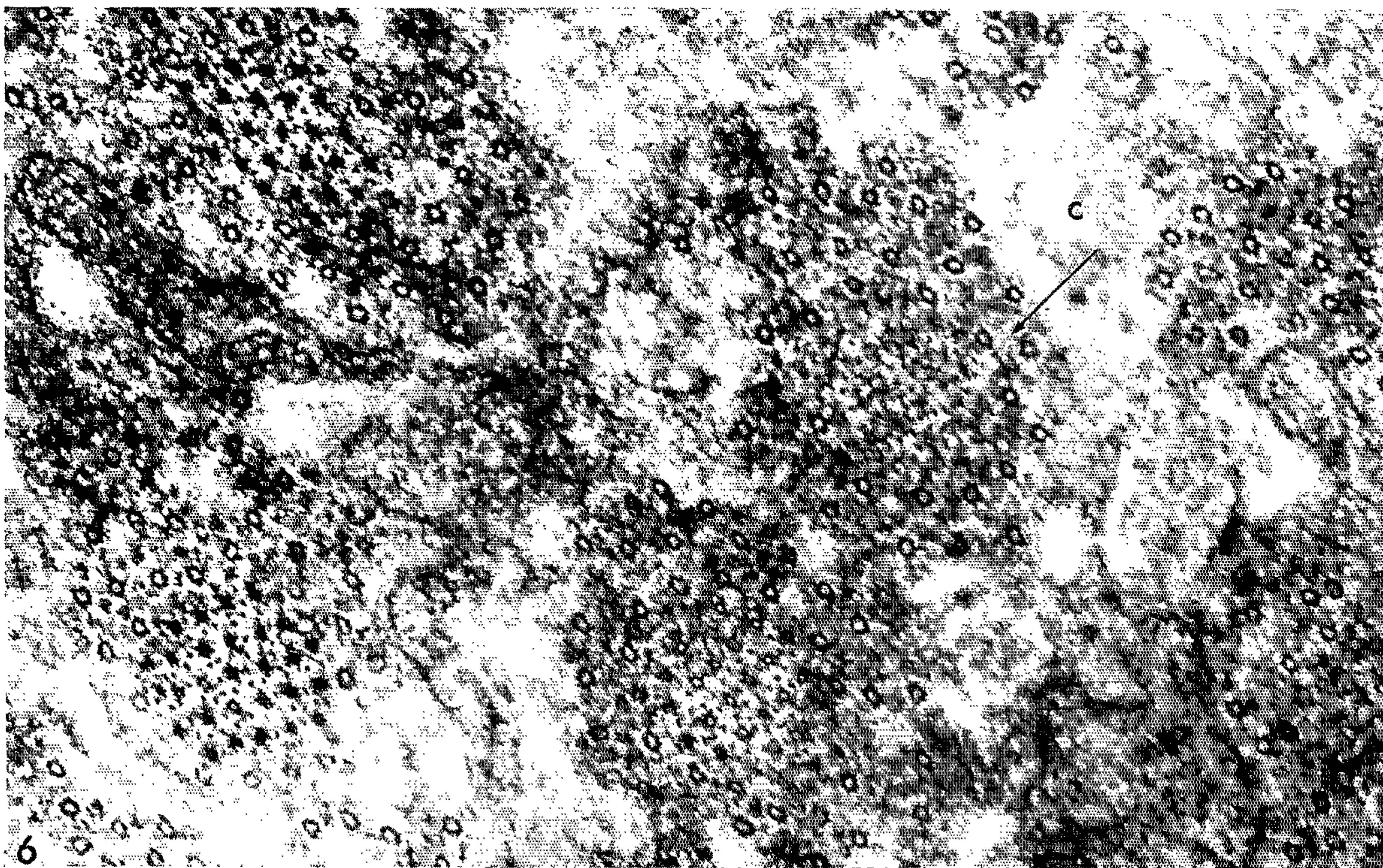

c
6

Fig. 5 et 6. — Nymphes de 4 jours et 8 h, à 25°C. Coupes transversales de myofibrilles montrant l'aspect des filaments libres à divers niveaux des myofibrilles et notamment au niveau de la strie Z. *a*, bande H; *b*, strie Z; *c*, niveau voisin de la strie Z (*fig.* 5 : G × 90 000; *fig.* 6 : G × 100 000).

relient ces deux types de filaments entre eux (*fig.* 3). Sur ces coupes ainsi que sur des coupes longitudinales, on distingue les bandes transversales décrites chez l'imago : le sarcomère, presque entièrement occupé par la bande A, présente en son milieu la strie M; dans cette dernière zone, les myofilaments primaires, seuls présents, ne semblent pas tubulaires (*fig.* 5); au voisinage de la strie Z, on n'observe plus que des myofilaments secondaires (*fig.* 6). Au niveau des stries Z et M, les myofibrilles sont légèrement étranglées et les filaments y sont un peu plus serrés que dans le reste du sarcomère. Entre les myofibrilles, on observe fréquemment un réseau irrégulier de tubules qui semble correspondre à des invaginations de la membrane sarcoplasmique.

A ce stade, autour de chaque myofibrille, le sarcoplasme apparaît peuplé de filaments tubulaires qui s'allongent parallèlement à la myofibrille, à des distances très variables de sa surface; ils sont à peu près rectilignes et leur diamètre, supérieur à celui des myofilaments primaires, est de l'ordre de 200 Å. Ces filaments peuvent parfois être suivis sans interruption sur la longueur de plusieurs sarcomères et ne sont pas affectés par les étranglements de la myofibrille aux niveaux des stries Z et M. Quelquefois cependant, certains d'entre eux, particulièrement proches de la myofibrille, s'accolent à cette dernière au niveau d'une strie Z. Ces filaments sont disposés sans ordre : ils sont séparés par des distances très variables et semblent indépendants les uns des autres.

L'ensemble des caractères que présentent ces filaments suggère qu'ils sont à l'origine de nouveaux myofilaments et contribuent ainsi à l'accroissement des myofibrilles.

Le nombre de ces filaments varie beaucoup avec la région de la fibre et avec le stade considéré : dans le cas d'une nymphe âgée de 4 jours et environ 8 h, il peut atteindre 45 autour d'une myofibrille, alors qu'il est presque nul autour de myofibrilles d'autres régions de la fibre; il est d'autre part particulièrement élevé entre le 4[e] et le 5[e] jour du développement, mais bien moindre aux stades ultérieurs.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) C. PÉREZ, *Arch. Zool. exp. gén.*, 5[e] série, 4, 1910, p. 1.
(2) O. W. TIEGS, *Phil. Trans. Royal Soc. London*, B, 238, 1955, p. 221.
(3) J. AUBER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3127.
(4) H. E. HUXLEY et J. HANSON, *Electron microscopy*, Proc. Stockholm Conf., sept. 1956 (Uppsala), 1957, p. 202.

(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B.*
et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., Paris.*)

CYTOLOGIE. — *Le chondriofusome des gamètes mâles du Crustacé Décapode* Carcinus mœnas. Note (*) de Mme **Jacqueline Pochon-Masson**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La microscopie électronique nous a permis de reprendre les observations faites par Fasten (1), vers les années 1930, sur les spermatides jeunes de Crabe. Après des fixations banales, nous avons retrouvé le corpuscule sidérophile pour lequel on ne savait pas déterminer la nature : soit mitochondriale, soit nucléaire. De moins de 2 μ, il est constitué d'un peloton filamenteux en contiguïté avec le noyau peu osmiophile. Les sinusoïdes décrites par les filaments souvent appariés sont montrées dans la planche I. Le peloton est limité, soit par la membrane nucléaire, soit par une couche de mitochondries, plus ou moins modifiées, qui l'entourent comme une cape.

La disposition de ce peloton entre le noyau et la « capsule » dans la spermatide plus âgée, qui est celle des mitochondries que nous avons observée chez le Pagure *Clibanarius* (2), invite à interpréter cette formation comme un chondriome (3) propre à cette cellule sexuelle.

Quelle est l'origine de cet organite ? Nous ne voyons guère les étapes des modifications mitochondriales; en revanche, nous observons le rôle du noyau dans la formation de cette inclusion. A son niveau, le noyau légèrement concave, présente une membrane percée de pores. Perpendiculairement à la surface nucléaire, des tubules contenant un axe légèrement plus osmiophile que le hyaloplasme semblent partir de ces pores et ensuite fusionner et s'enchevêtrer. Affirmer le passage d'un élément figuré du noyau où aucune structure ne peut être décelée, vers le cytoplasme, serait hardi. Le diamètre du tubule étant voisin de celui du pore, on peut imaginer que la marge des pores se hausse en tubules, mais de cela nous n'avons point la preuve. Qu'une substance dissoute franchisse

EXPLICATION DES PLANCHES.

Brachyoures. Fixation à l'acide osmique tamponné selon Palade.

Planche I.

Fig. 1. — *Cancer pagurus*. Structure du peloton : sinusoïdes des tubules (T). Méthacrylate. (G × 60 000.)
Fig. 2. — Id. Enchevêtrement des tubules (T). Araldite. (G × 60 000.)
Fig. 3. — *Carcinus mœnas*. Peloton entouré de la membrane nucléaire (MN) percée de pores (P), des mitochondries modifiées (M). (G × 48 000.)

Planche II.

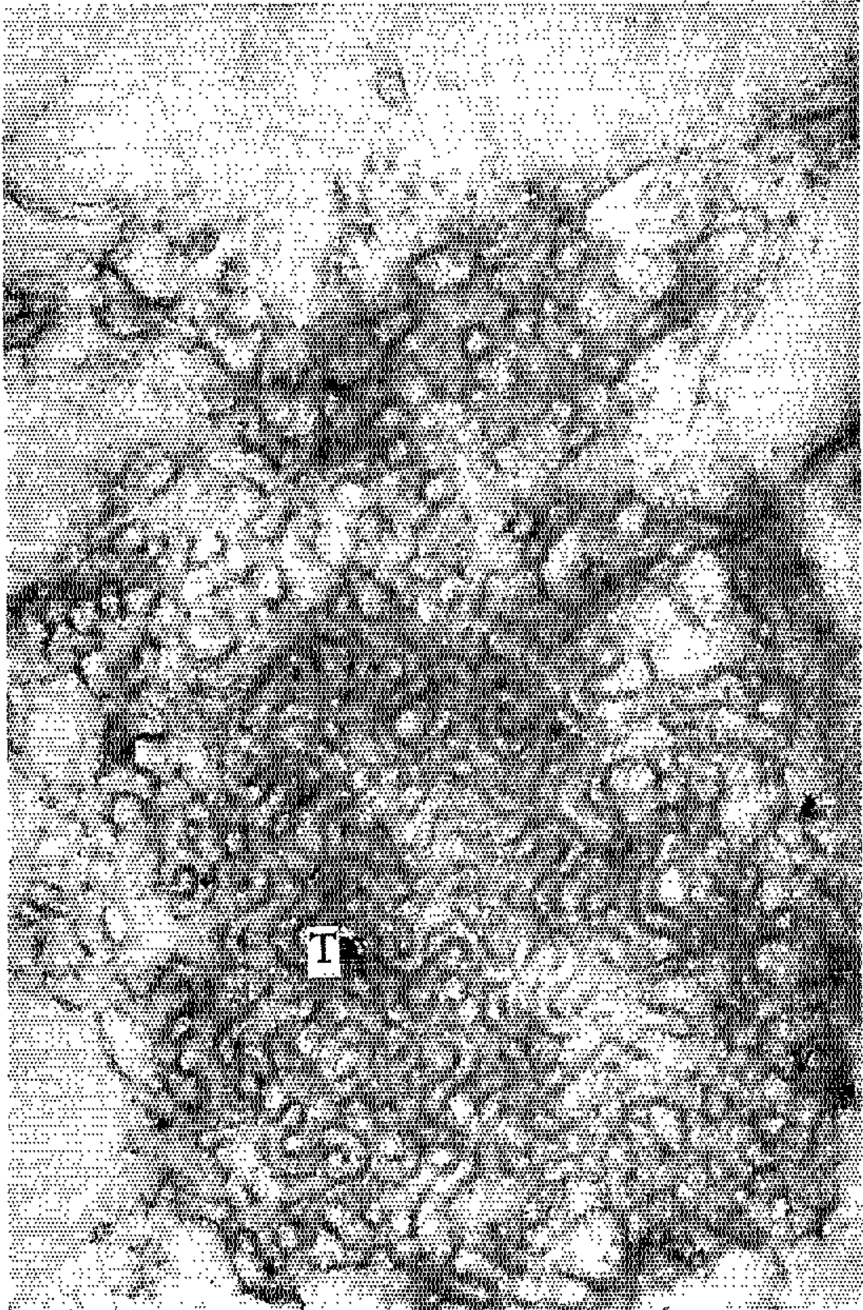
Fig. 1. — *Carcinus mœnas*. Jeune spermatide. Peloton (A) contigu au noyau (N). Vacuoles formées aux dépens de l'ergatoplasme (E). (G × 21 000.)
Fig. 2. — Centrioles (C), fibres astrales (F). Petit anneau osmiophile (G). (G × 50 000.)
Fig. 3. — Trois fibrilles (▼) dans un groupe périphérique. (G × 63 000.)

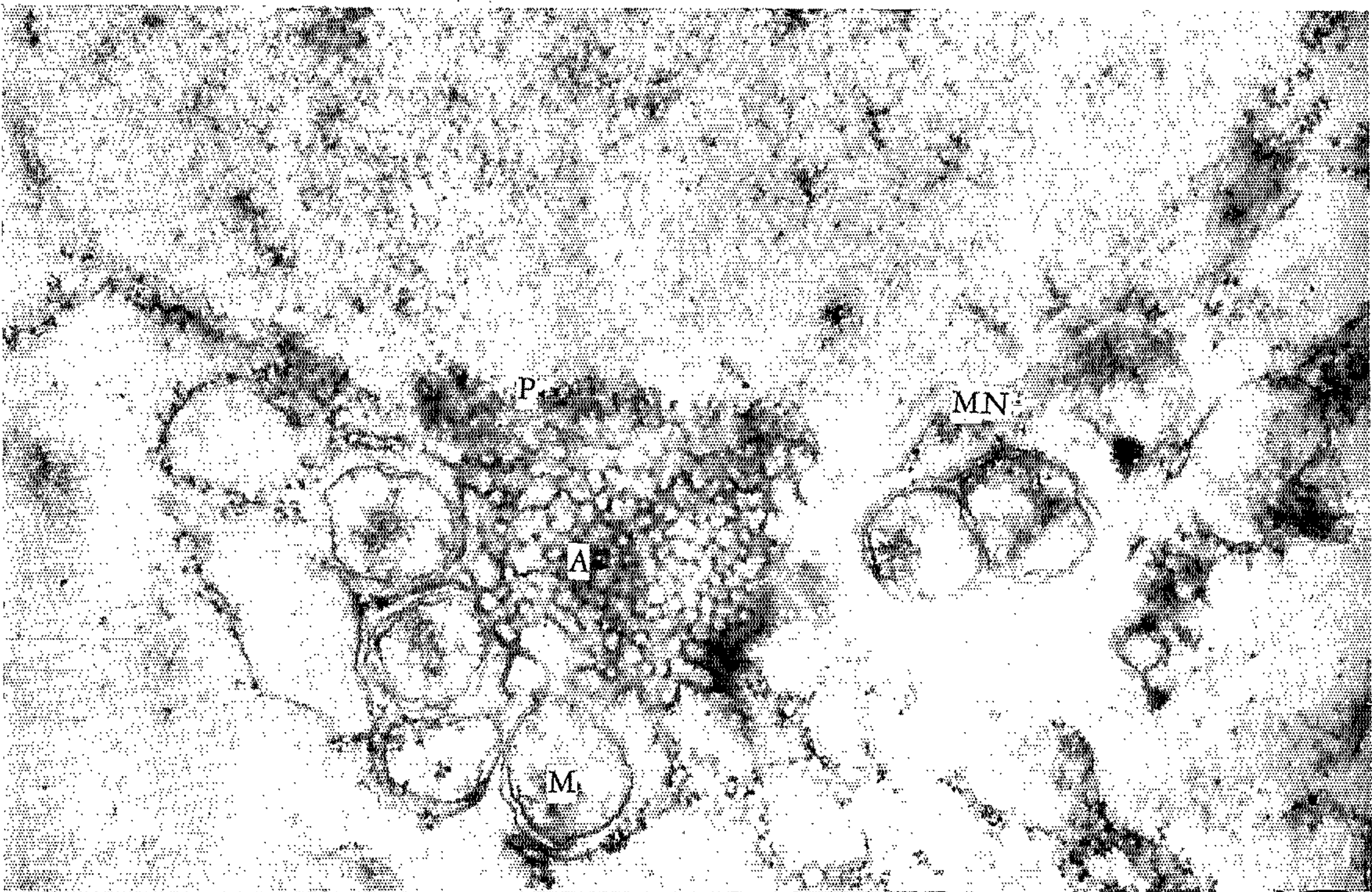
PLANCHE I.

1



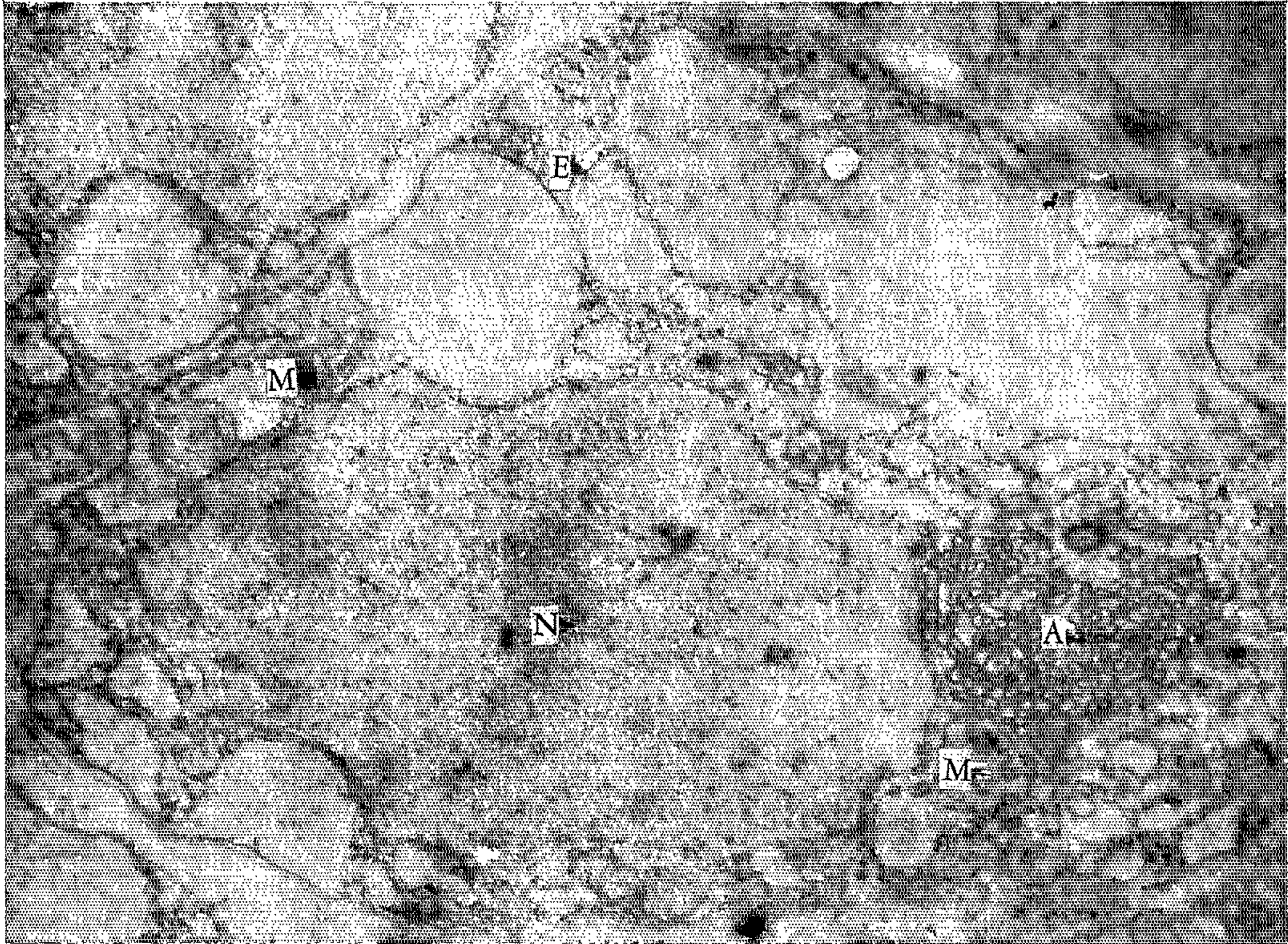
2



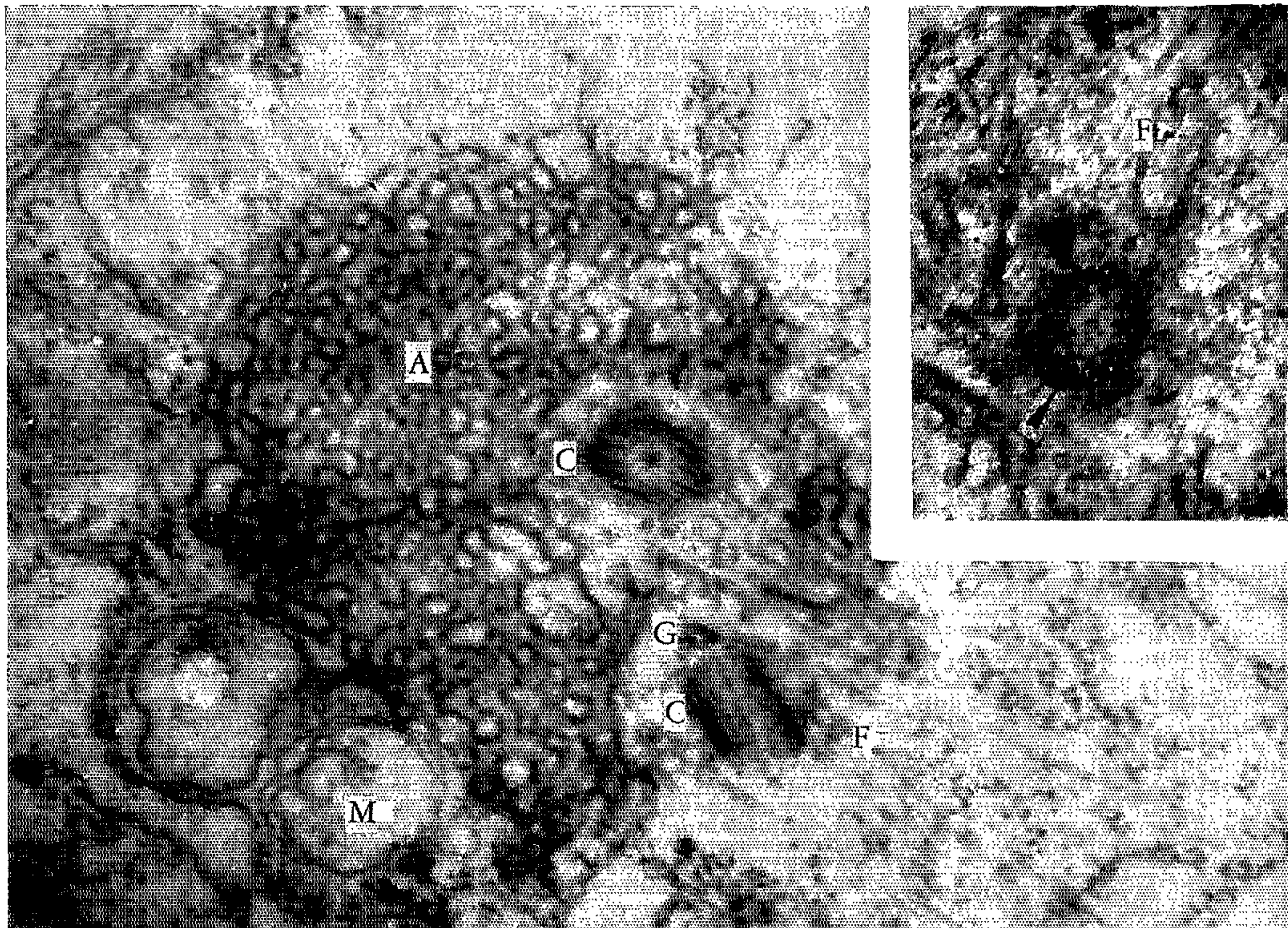


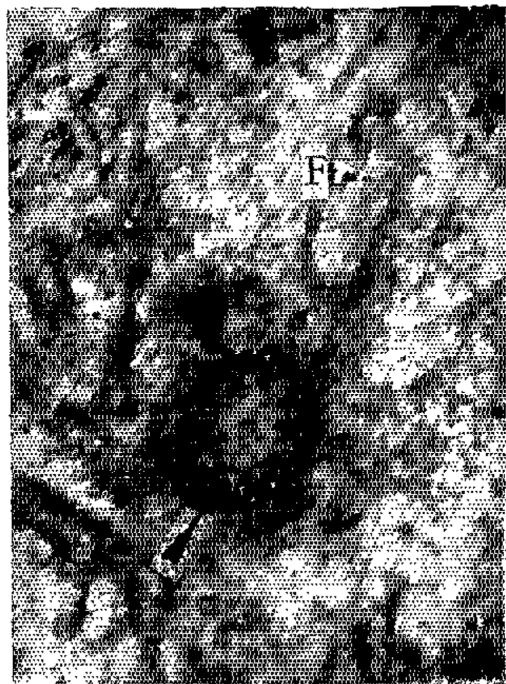
3

PLANCHE II.



1



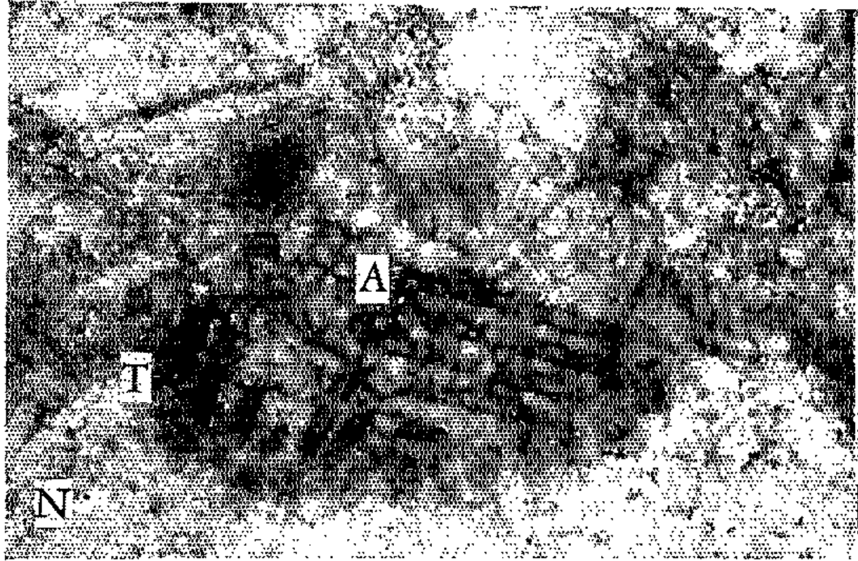


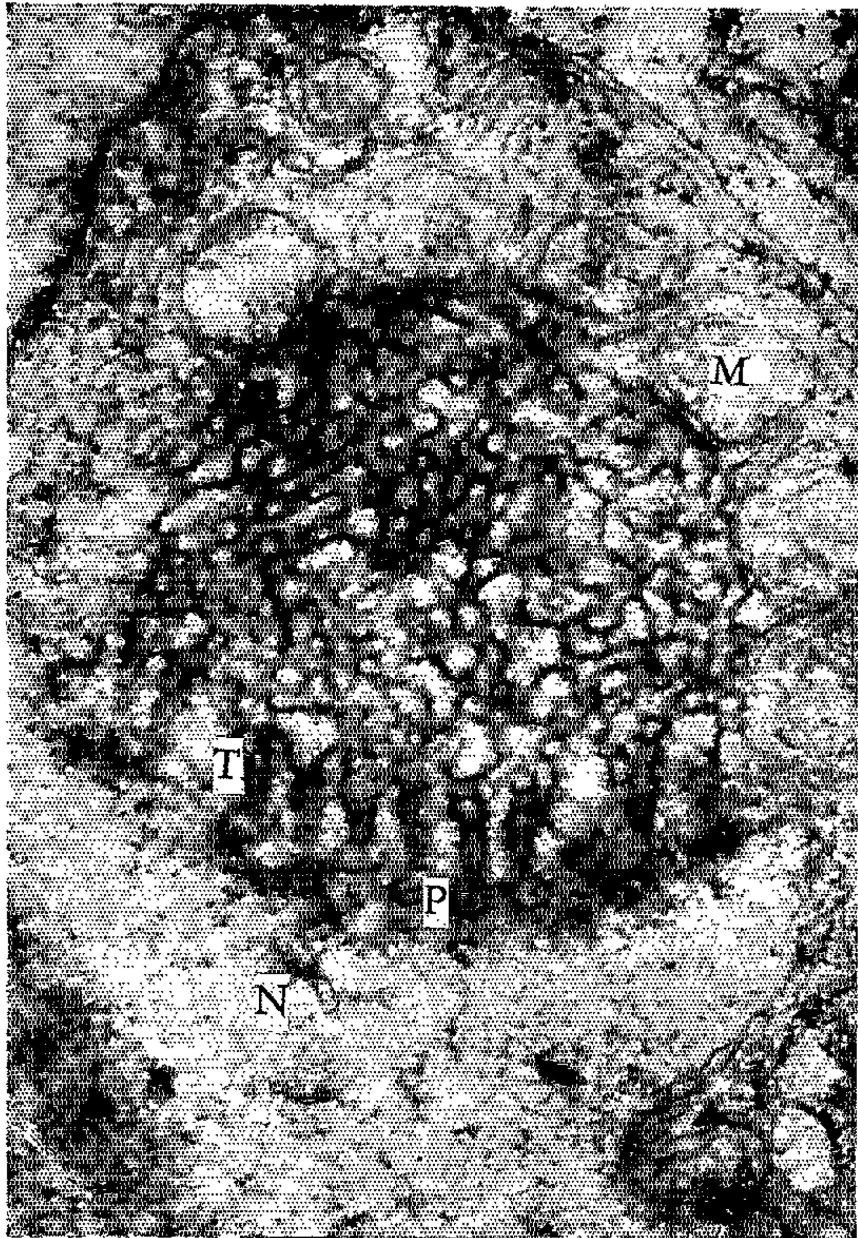
3

2

PLANCHE III.

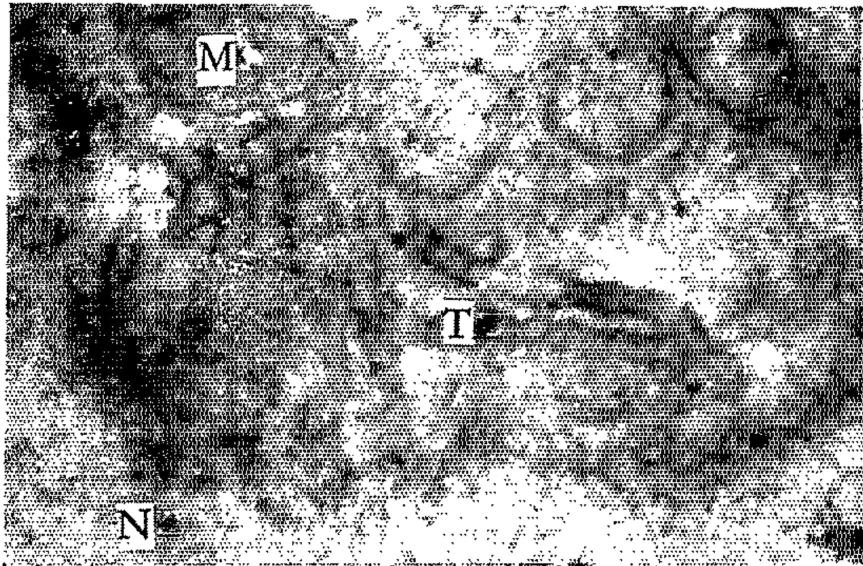
1

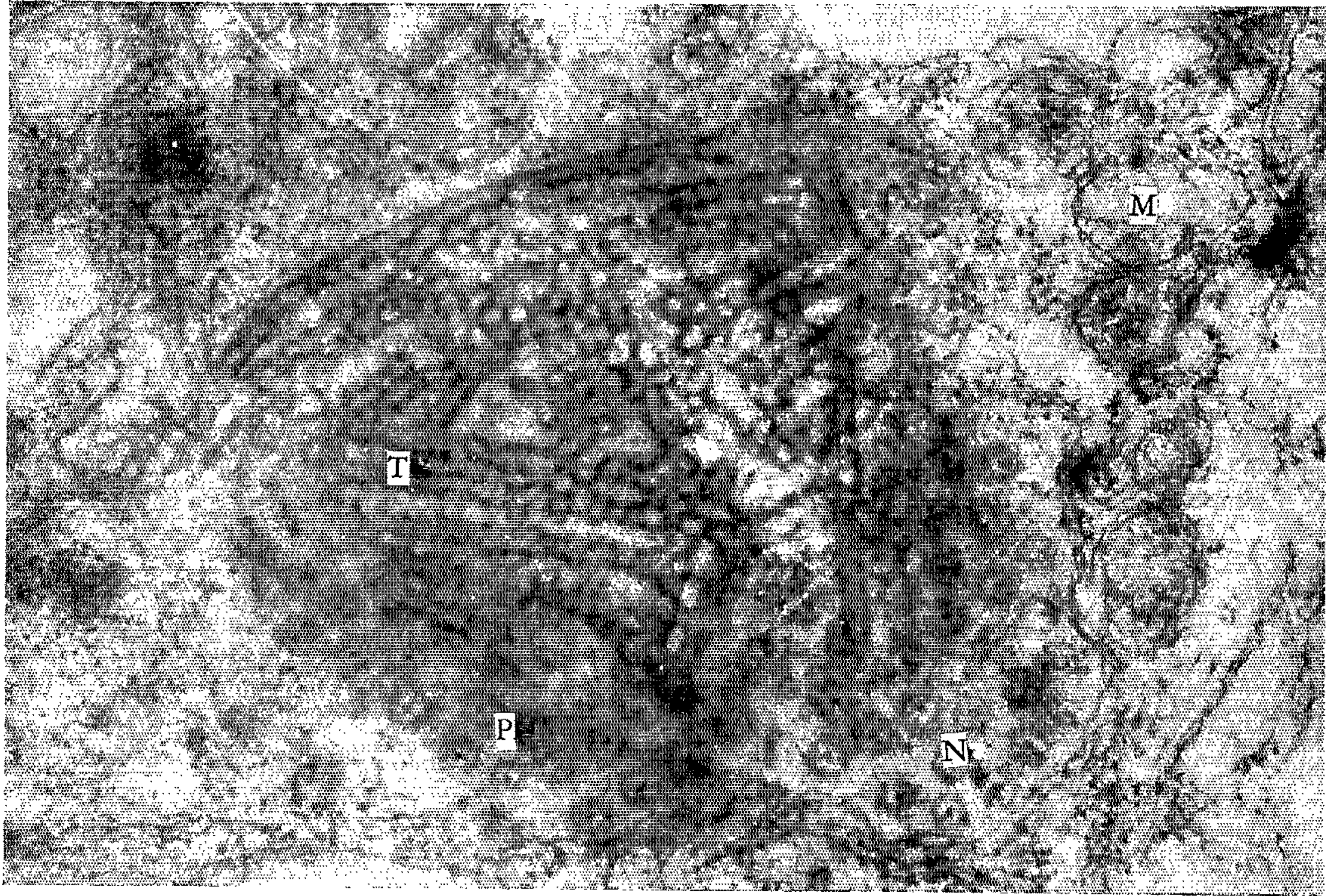




2

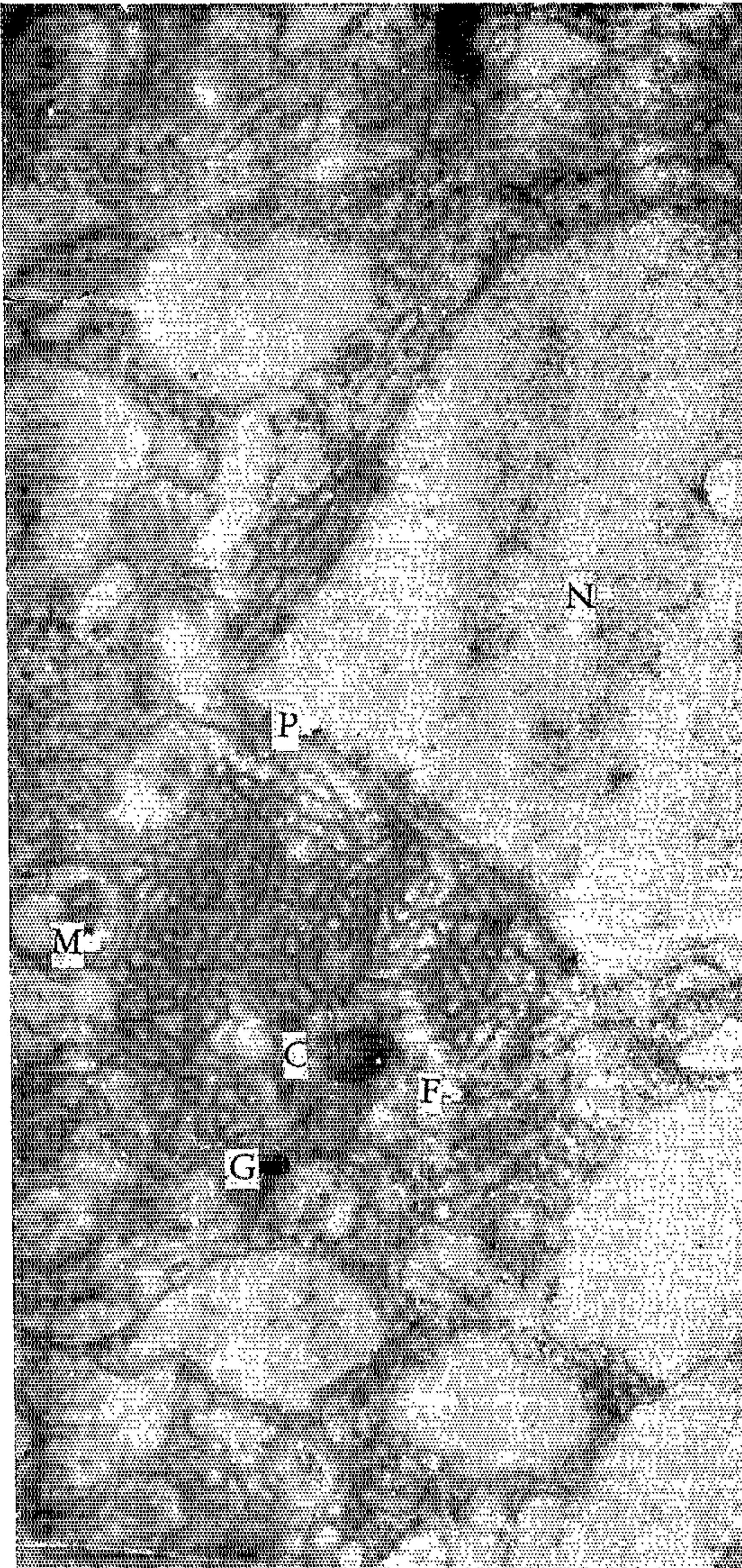
3



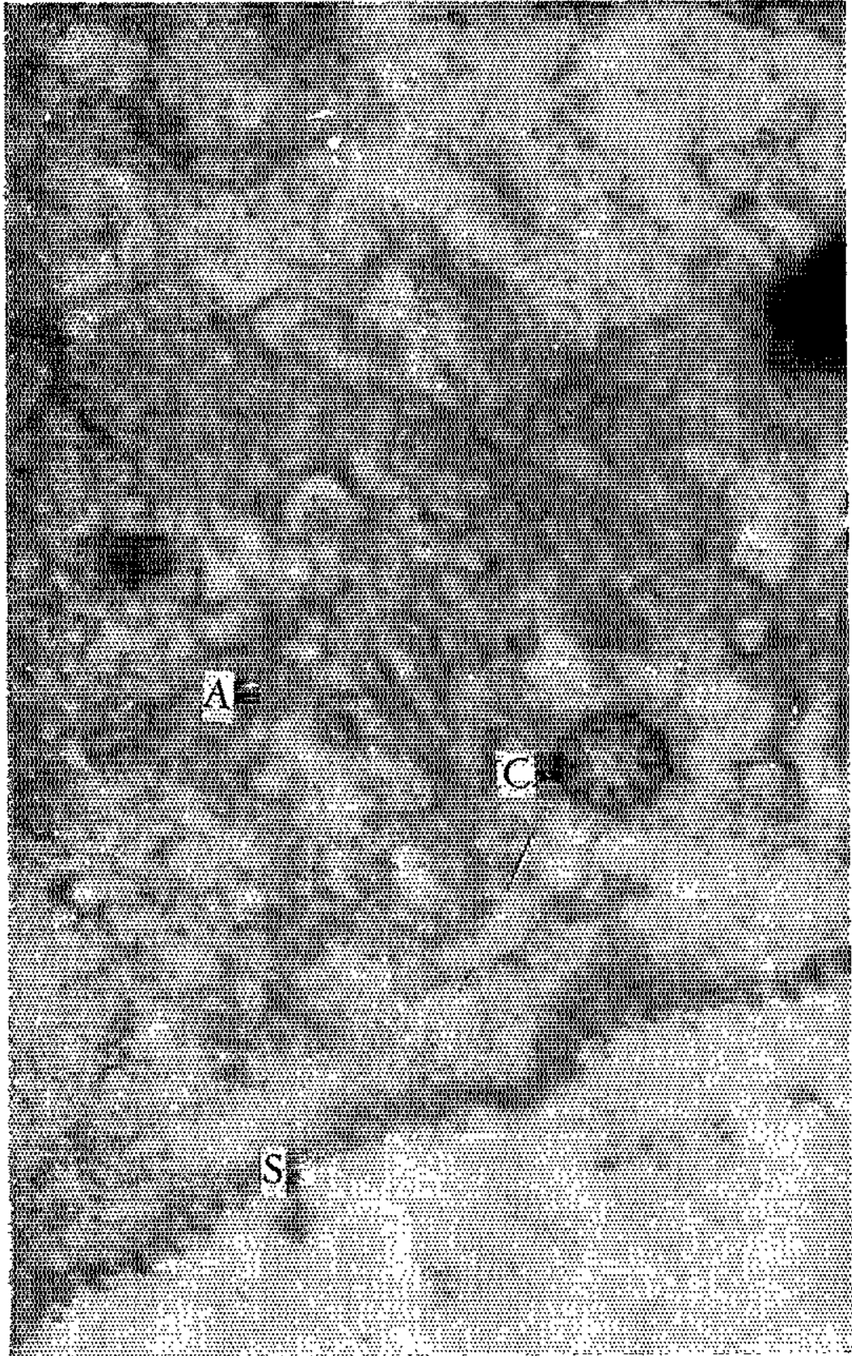


4

PLANCHE IV.



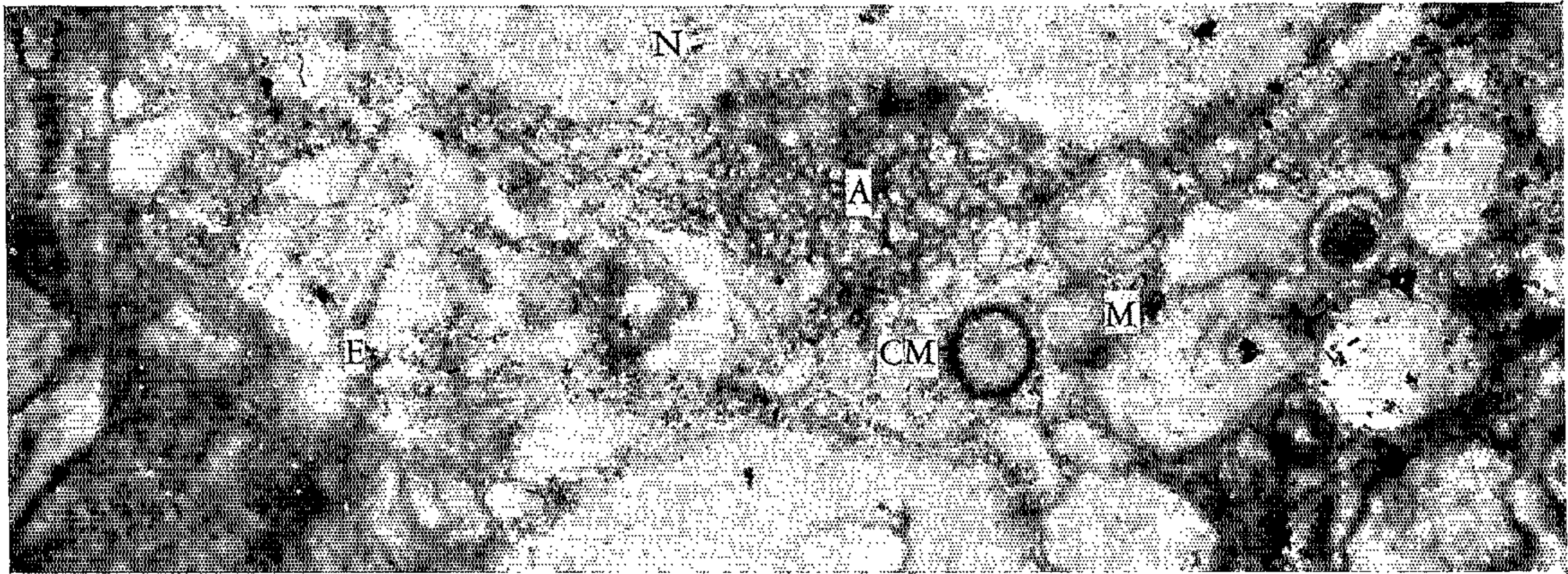
1



2



3



4

PLANCHE III.

Fig. 1. — Directions des tubules (T). (G × 36 000.)

Fig. 2. — Fusion et enchevêtrement des tubules. Élément osmiophile dans la lumière du pore (P). (G × 48 000.)

Fig. 3. — Répartition des grains sur les tubules. (G × 48 000.)

Fig. 4. — Coupe tangentielle du noyau et ses pores (P). Organisation du peloton. (G × 60 000.)

PLANCHE IV.

Fig. 1. — Différentes sections des pores (P). (G × 37 000.)

Fig. 2 et 3. — Passage d'une substance (S) osmiophile dans la vésicule pour former une double membrane sombre. (G × 48 000.)

Fig. 4. — Corpuscule (CM) aux 27 fibrilles périphériques. (G × 30 000.)

la membrane nucléaire semble correspondre à une réalité. Cette substance induirait l'édification de la masse tubulaire à partir de phases protéo-lipidiques, soit formées *de novo*, soit prises à partir des mitochondries. Notons enfin que dans la lumière du pore, nous observons de façon constante, un élément osmiophile qui, en s'allongeant hélicoïdalement, rendrait osmiophile la paroi des tubules.

Les deux centrioles conservés par la spermatide, siègent au sein du peloton. Les positions relatives des centrioles ([4]) entre eux sont ici variables. Les fibres astrales persistent et se distinguent facilement des filaments du peloton. Le centriole se tient, en général, dans l'amas des tubules, dans un espace que les fibres de l'aster ne respectent pas. Ces fibres rayonnent à partir de lui, assez loin dans la cellule. Il est possible qu'elles aient un rôle dans la distribution des mitochondries modifiées. A la suite de ces différentes remarques, nous reprenons l'ancien terme de *chondriofusome* pour nommer, au sein de la cellule sexuelle, cet ensemble constitué de la paire centriolaire et ses fibres astrales persistantes, de la couche des mitochondries modifiées et du peloton contigu au noyau.

Les centrioles sont typiques; parfois un axe légèrement osmiophile peut être vu. Y aurait-il, dans ces gamètes aflagellés une amorce de différenciation rapidement réfrénée ? Les groupes de fibrilles sont disposés selon les palettes d'une turbine ([5]); la fibre A interne semble porter un prolongement sombre et assez court. D'autre part, il arrive de rencontrer un des éléments du couple dont le diamètre peut doubler, comme s'il s'était produit un gonflement interne. La paroi du corpuscule constituée de 27 tubules, et l'organisation astrale persistante, les apparentent ainsi à un dérivé centriolaire.

La figure 2 (*pl.* II) montre un petit anneau de 600 Å de diamètre, proche d'un des deux centrioles. Sa situation évoque celle d'un grain axial ([6]) trouvé à la base des flagelles. Ce corpuscule migre dans la spermatide où nous le rencontrons fréquemment.

Outre le noyau repoussé à un pôle cellulaire, accompagné du chondriofusome défini plus haut, la spermatide jeune comporte une série de

vacuoles qui grossissent et se fusionnent pour former une vésicule (*capsule* ou *tête* des spermatozoïdes), selon les auteurs classiques. Ce sont les saccules du réticulum endoplasmique qui se dilatent, leur bord externe est saupoudré de grains de Palade, nombreux et disposés en rosettes. La membrane nucléaire est aussi abondamment pourvue de ces grains. L'origine ergastoplasmique de la vésicule chez les Brachyoures s'observe aisément dans les micrographies. La vésicule subit maints phénomènes de différenciation : au pôle proximal, la paroi vésiculaire simple à l'origine, devient double et fortement osmiophile, après une étape où nous observons une striation, due à la présence de fins tubules sombres qui semblent traverser cette paroi (voir *pl.* IV); au pôle distal, formation d'un opercule, dont la description sera donnée ultérieurement.

En conclusion, l'un des phénomènes les plus remarquables, observés au cours de la spermiogenèse, est celui de la formation du peloton. Peloton que l'on est tenté d'assimiler à un chondriome par saposition et sa structure (il n'est ni Feulgen-positif, ni éosinophile, ni pyroninophile; il ne se colore plus après une fixation au Flemming fort). Mais il ne faut pas oublier son origine nucléaire et il est difficile d'assigner une fonction à ce corps qui n'est peut-être qu'un déchet protéolipidique du noyau. La ségrégation de la substance émise et sa localisation au sein du noyau restent énigmatiques.

On peut, si l'on ne craint pas les hypothèses osées, supposer qu'on assiste à la formation des *cristæ* mitochondriales à partir du noyau ([7]) ou de sa membrane. Les récents travaux sur la spermiogenèse de l'Écrevisse ont montré les possibilités prolifératrices de la membrane nucléaire ([8]).

Enfin, nous pouvons tout au moins affirmer l'existence, sinon d'un rôle constructeur, du moins d'un rôle inducteur du noyau sur le cytoplasme de son voisinage, en corrélation avec le centriole, pour l'édification d'une structure dont nous préciserons bientôt le devenir dans le spermatozoïde.

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) N. Fasten, *Biol. Bull. Woods Hole*, 50, 1926, p. 277.
([2]) O. Tuzet et J. F. Manier, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, n°s 2-3, 1961, p. 305.
([3]) J. André, *Ann. Sc. Nat.*, 1, 1959, p. 283.
([4]) P.-P. Grassé, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3917.
([5]) C. Pyne, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1912.
([6]) C. Noirot-Timothée, *Thèse*, Paris, octobre 1960, p. 571.
([7]) G. I. Kaye, G. D. Pappas, G. Yasuzumi et H. Yamamoto, *Z. Zellforsch.und mikr. Anat.*, 53, n°s 159-171, 1961, p. 159.
([8]) M. J. Moses, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 10, n° 3, 1961, p. 301.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Activation expérimentale de l'œuf de Pleurodèle.* Note de M. **Jacques Signoret** et Mlle **Janine Fagnier**, présentée par M. Robert Courrier.

Diverses méthodes d'activation expérimentale de l'œuf ont été essayées. L'une d'elles, utilisant le choc électrique causé par la décharge d'un condensateur s'est révélée parfaitement satisfaisante. Les conditions d'efficacité à près de 100 % de ce traitement sont définies.

Seuls les œufs vierges préalablement activés peuvent être utilisés dans les expériences de transplantation de noyaux chez les Amphibiens ([1]). Aussi avons-nous cherché à mettre au point une technique qui permette d'obtenir régulièrement l'activation expérimentale de l'œuf de Pleurodèle.

Il est généralement admis que l'œuf d'Urodèle est réfractaire aux traitements activants classiques. Cependant quelques cas d'activation d'œufs vierges de Triton ont été signalés par Boök (1941) ([2]) d'une part et par Wagner (1944) d'autre part. Il s'agit toutefois d'observations limitées portant sur un matériel très réduit et qui ne semblent pas avoir été reproduites. Boök soumettait les œufs au froid. Wagner, dont le travail non publié est cité par Fankhauser ([3]) les traitait par la chaleur, c'est-à-dire un séjour de 25 à 33 mn à 36°.

Dans un précédent travail ([1]) portant sur l'Axolotl et qui exigeait l'utilisation d'œufs vierges activés, nous avons obtenu des résultats intéressants quoique partiels en utilisant un choc thermique.

Dans une première série d'expériences, nous avons appliqué un traitement semblable à l'œuf de Pleurodèle. Des œufs vierges sont obtenus de femelles non fécondées injectées par voie intramusculaire de 20 unités Févold de gonadotrophine antéhypophysaire. Ils sont dégangués et plongés dans un bain maintenu à 35°,5 pendant 5 mn, puis ramenés à la température ambiante (18°). Quatre critères de l'activation ont été retenus, visibles sans ambiguïté 1 h après le déclenchement du phénomène :

1. Un remaniement pigmentaire amenant la disparition de la tache de maturation.
2. L'émission du second globule polaire.
3. Une modification d'aspect de la surface de l'œuf, qui de marbrée devient veloutée.
4. Une rétraction avec décollement de la membrane vitelline.

L'apparition d'activations spontanées oblige à conserver pour chaque lot traité un lot témoin choisi dans la même fraction de la même ponte. Sur 230 témoins ainsi observés au total, 41 s'activèrent, soit 18 %.

Le traitement thermique porta sur un total de 702 œufs répartis en 20 lots. 344 furent activés, soit 48 %. Dans le meilleur lot nous avons noté 101 activations sur 113 œufs, soit 89 %. Mais huit lots seulement présentèrent un taux d'activation significativement supérieur à celui du

lot témoin. Certains lots se révèlent absolument insensibles au traitement, en particulier les œufs issus de femelles ayant déjà pondu préalablement. Le traitement thermique apparaît donc comme aléatoire et d'une efficacité partielle et inconstante. Par ailleurs, ce résultat ne peut pas être amélioré par la modification des divers paramètres (en particulier : température du bain et durée du traitement). Aussi avons-nous recherché un autre moyen qui soit plus sûr. On sait que la simple piqûre de l'œuf est restée sans effet sur les œufs d'Urodèles sur lesquels elle fut éprouvée. Par ailleurs, l'éventualité d'une activation traumatique par piqûre fut abandonnée *a priori* en raison de la forte propension de l'œuf de Pleurodèle à perdre lentement sa substance par la déchirure pratiquée dans la membrane vitelline.

Nous avons donc essayé de soumettre les œufs à un choc électrique, suivant un protocole inspiré d'une technique utilisée avec succès chez la Grenouille par Ancel et Vintemberger (4).

Les œufs sont débarrassés de leur gangue et disposés dans une coupelle à fond de paraffine remplie de solution de Holtfreter étendue 10 fois. Deux électrodes distantes de 45 mm plongent dans cette solution. Les œufs sont placés entre les électrodes, mais sans toucher celles-ci. Le choc électrique est fourni par la décharge d'un condensateur de 8 μF chargé préalablement sous 70 V.

Lorsque les conditions optimales furent définies, de nombreux lots d'œufs différents furent traités. Sur un total de 947, l'activation fut obtenue dans 940 cas, soit plus de 99 %. Chez les témoins correspondants, 34 activations se produisirent sur 238 œufs, soit 14 %.

Enfin, le but de ce travail étant d'obtenir des œufs activés propres à recevoir un noyau par transplantation, nous nous sommes posé le problème d'une éventuelle lésion du cytoplasme par le choc activant.

Une expérience de contrôle fut réalisée avec des œufs fécondés. Ceux-ci furent soumis, sitôt après la ponte, au traitement décrit précédemment. Ils se sont par la suite développés normalement comme les embryons témoins.

Une décharge électrique telle que nous l'avons définie, constitue donc un excellent procédé d'activation de l'œuf vierge de Pleurodèle, sans cependant causer à l'œuf aucune lésion reconnaissable ultérieurement. Elle possède de plus une grande commodité d'application, et reste rigoureusement reproductible.

(1) J. Signoret, R. Briggs et R. R. Humphrey, *Developmental Biology*, 4, 1962, p. 134-164.

(2) J. Böök, *Kungl. Fysiogr. Sallsk. Lund Forh.*, 11, 1941, p. 110-116.

(3) G. Fankhauser, *Quart. Rev. Biol.*, 20, 1945, p. 20-78.

(4) P. Ancel et P. Vintemberger, *Bull. Biol. France et Belgique*, suppl. 31, 1948, p. 1-182.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'ablation précoce de l'endoderme provoque la stérilisation de la larve chez le Discoglosse* (Discoglossus pictus *Otth.*) (*Amphibien Anoure*). Note (*) de M. **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Amphibiens Anoures, il est généralement admis que les gonocytes primordiaux sont situés, à la fin de la période de gastrulation, dans la région centrale de l'endoderme. Au cours de la neurulation, ils émigrent en direction dorsale; ultérieurement, ils quittent les tissus endodermiques, et colonisent les crêtes génitales, d'origine mésodermique.

A. Monroy, en 1939 ([1]), a montré qu'il est possible de stériliser les embryons du Discoglosse, par ablation de l'endoderme. Malheureusement, l'opération provoque de graves traumatismes, et ne permet qu'une courte survie de l'animal, 6 jours au plus. Aussi, une technique différente doit être utilisée si l'on désire élever les animaux jusqu'à la métamorphose, étudier ainsi le développement tardif des gonades et, surtout, s'assurer que leur stérilité est totale et définitive. Nous avons utilisé la mise en parabiose d'un embryon privé d'endoderme avec un embryon normal, ce dernier nourrissant son conjoint et lui assurant une survie durable.

Les embryons employés sont de jeunes neurulas de *Discoglossus pictus* Otth. au stade 12 de Gallien et Houillon ([2]). Après incision ventrale de l'ectoderme et du mésoderme sous-jacent, le massif endodermique est isolé et enlevé. On laisse intact le toit de l'archentéron, fortement adhérent au chordomésoblaste et, de ce fait, très difficile à prélever sans provoquer de graves lésions de ce tissu.

Cinq jours après l'opération (la cicatrisation est achevée dès le 2e jour) l'embryon opéré est mis en parabiose avec un embryon normal de même âge. Une plaie est pratiquée dans la queue de chacun des deux embryons; ceux-ci sont mis au contact l'un de l'autre au niveau des plaies caudales et sont immobilisés pendant 24 h environ. Les embryons, parfaitement soudés, sont ensuite libérés et élevés jusqu'à la métamorphose. L'animal normal du couple parabiotique sert de témoin.

Résultats. — La plupart des organes ecto- et mésodermiques de l'embryon opéré se différencient normalement, mais plus lentement que les organes correspondants du témoin. Le développement du toit (endodermique) de l'archentéron aboutit à la formation d'une masse allongée mais de faible volume, impaire, parfois percée d'une lumière, entourée d'une splanchnopleure abondante.

Les crêtes génitales se développent normalement, en situation typique. Plus courtes que celles du témoin, 15 jours après l'opération, elles dépassent légèrement en longueur celles-ci après le 30e jour (*voir* le tableau).

Aussitôt après l'opération, et jusqu'à la métamorphose, les crêtes géni-

tales ne contiennent aucun gonocyte primordial ni aucun élément cellulaire qu'on puisse considérer comme cellule germinale néoformée. La stérilisation est donc totale, définitive, constante chez tous les embryons opérés.

Bien que stériles, ces crêtes génitales ne restent pas vides : elles sont progressivement colonisées par les cellules médullaires. La pénétration de celles-ci s'effectue selon les modalités normales, mais avec un notable retard par rapport aux délais normaux observés chez le témoin. Ce retard se manifeste par la présence d'un petit nombre seulement de cellules médullaires dans les crêtes génitales de l'opéré (*voir* le tableau).

	Longueur de la crête génitale (en μ).		Nombre de cellules médullaires.	
Nombre de jours après l'opération.	Opéré.	Témoin (conjoint).	Opéré.	Témoin (conjoint).
15	600	900	40	560
30	1200	1000	540	1500
60	900	800	1300	4000

Il est difficile de savoir, dès maintenant, si ce déficit en cellules médullaires est dû au retard général du développement de l'opéré, à l'absence du tube digestif et des dérivés endodermiques, ou à l'absence des cellules germinales dans les crêtes génitales. On peut néanmoins remarquer que, si les gonocytes primordiaux exerçaient une action attractive élective sur les cellules médullaires, l'absence de ceux-là devrait entraîner l'absence de celles-ci; jusqu'à présent, une telle action n'a pas été mise en évidence. D'autre part, la différenciation des cellules du blastème du mésonéphros (dont les rapports topographiques et embryologiques avec les cellules médullaires sont étroits) subit un retard notable.

Au moment de la métamorphose (6 o jours après l'opération), les gonades, stériles, contiennent du tissu médullaire relativement abondant, où l'on observe de nombreuses cellules en div ision. Ce tissu est compact, et normalement irrigué comme la gonade.

Conclusion. — Les résultats que nou s venons d'exposer démontrent que, dans la neurula du Discoglosse, toutes les cellules germinales sont incluses dans la partie ventrale (sous-archentérique) du massif endodermique. En effet, l'ablation de celle-ci entraîne la stérilité, totale et définitive de l'animal. Le développement de la gonade se poursuit néanmoins (croissance en longueur de la crête génitale, pénétration du tissu médullaire, irrigation). Il semble donc que les gonocytes primordiaux ne jouent aucun rôle important au cours de la morphogenèse précoce de la glande génitale.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) *Arch. Ital. Anat. Embriol. Firenze*, 41, 1939, p. 368.

(2) *Bull. Biol. Fr.-Belg.*, 85, (4), 1951, p. 373.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Élaboration par l'hypophyse humaine en culture de tissus, d'une substance stimulant le jabot de Pigeon.* Note (*) de M. **Jean-Lambert Pasteels**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez l'Homme comme chez le Rat, l'hypophyse cultivée *in vitro* manifeste une prolifération épithéliale importante, à cellules érythrosinophiles. Elle libère dans le milieu une hormone stimulant le jabot de Pigeon, en quantités d'autant plus importantes que la culture se prolonge. Après un délai suffisant, la quantité d'hormone sécrétée en trois jours est supérieure au taux initial de prolactine dans la glande elle-même.

Chez le Rat, il est démontré que l'hypophyse sécrète de la prolactine de manière autonome, en culture de tissus [(1), (2)]. L'hypothalamus exerce sur cette sécrétion un contrôle modérateur [(3), (4)]. Ces expériences récentes confirment et précisent les résultats des travaux classiques de greffe d'hypophyse [(5), (6)]. Par contre, le contrôle hypothalamique de la sécrétion de prolactine est beaucoup moins bien connu chez d'autres espèces, et en particulier chez l'Homme. Il est donc particulièrement important de vérifier dans quelle mesure les conclusions de nos expériences chez un Rongeur sont généralisables à l'espèce humaine.

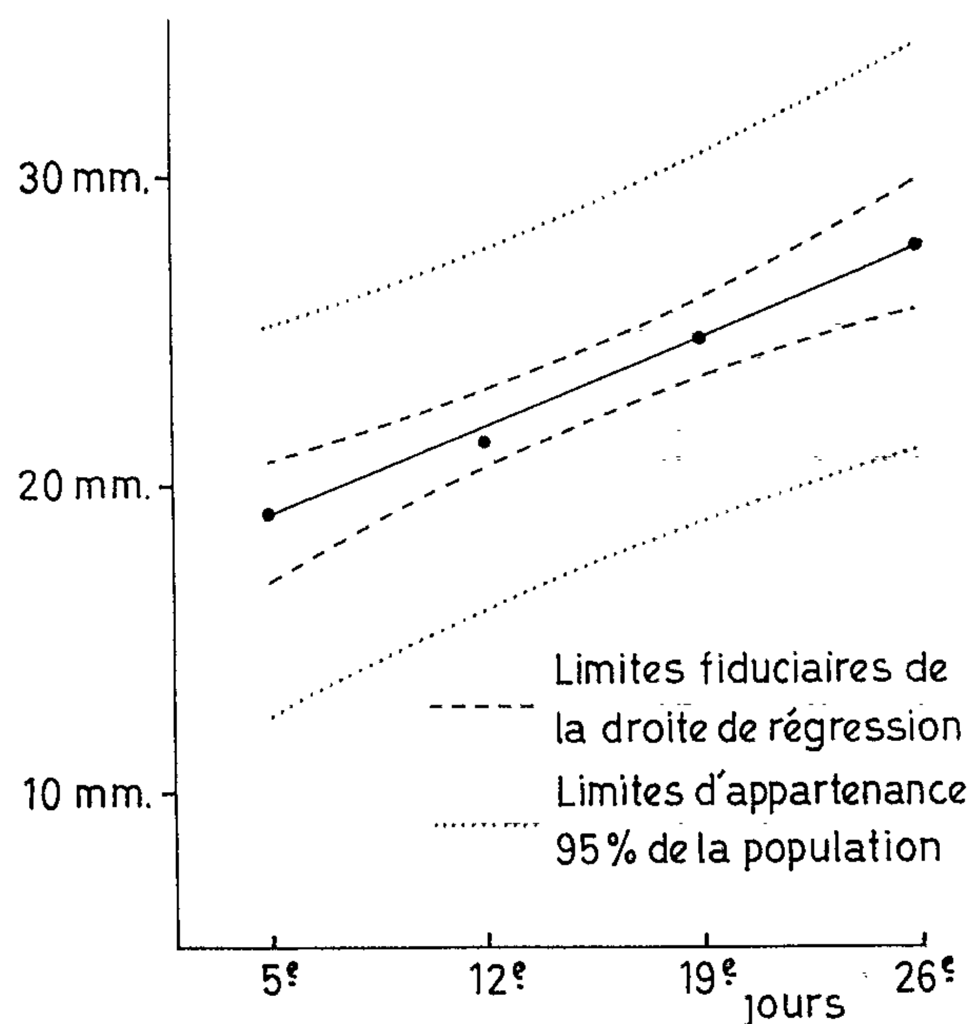
Dans ce but, nous avons réalisé 96 cultures, selon une technique déjà décrite (1). Elles proviennent de trois hypophyses de sexe masculin : deux d'adultes (56 et 59 ans) et une de fœtus (7 mois). Les prélèvements ont été accomplis moins de 3 h après le décès (7). Dans ces conditions, la survie et la croissance de la glande se sont révélées très satisfaisantes.

Nous avons recueilli le milieu de culture de l'hypophyse d'un des adultes pour l'injecter au contact du jabot de Pigeon [(1), (2), (4), (5)] respectivement du 2e au 5e jours de culture et les trois premiers jours des trois semaines suivantes. (Chacun des dosages cités dans cette Note est la moyenne de six mesures.) La réponse du jabot de Pigeon croît, comme chez le Rat, avec la durée de la culture : 19 mm $\pm$ 0,7 mm à la 1re semaine, 21,33 $\pm$ 1,08 à la 2e, 24,83 $\pm$ 1,76 à la 3e et 27,83 $\pm$ 1,38 à la 4e : la régression linéaire est significative au seuil de probabilité 1 ‰ ($F = 26{,}87^{**}$).

Pour mieux prouver l'*élaboration* d'hormone lactogénique par l'hypophyse *in vitro*, nous avons comparé l'activité initiale des deux autres hypophyses, mesurée sur des broyats de fragments identiques à ceux qui ont été mis en culture, à la décharge d'hormone *in vitro*, pendant les trois premiers jours de la 3e et de la 4e semaines chez l'adulte, et de la 2e et de la 3e chez le fœtus. Chacune des deux hypophyses, en ces deux périodes de trois jours, libère plus du double de sa teneur initiale (Analyse factorielle, $F = 12{,}46^{*}$). La même expérience confirme que la sécrétion augmente d'une semaine à l'autre ($F = 17{,}50^{**}$).

Diamètre de la zone épaissie du jabot.

	Activité lactogénique initiale.	Libération dans le milieu de culture en 3 jours.		Comparaison avec l'activité initiale.
		avant-dernière semaine.	dernière semaine.	
Adulte 59 ans......	32 mm	31,83 mm	35,33 mm	F = 12,46*
	± 0,63 »	± 1,05 »	± 0,80 »	D. L. = 1/30
Fœtus 7 mois......	30,17 mm	31,83 mm	34,83 mm	P < 1 %
	± 0,61 »	± 0,80 »	± 0,54 »	



A l'examen histologique, nous avons été frappé par la nécrose complète de toutes les catégories de cellules de l'hypophyse, à l'exception d'éléments épithéliaux, caractérisés par leurs fines granulations érythrosinophiles. Ces cellules érythrosinophiles s'hypertrophient et se multiplient considérablement. Chez le fœtus, où la croissance est la plus spectaculaire, elles constituent des voiles épithéliaux, très étendus, de croissance périphérique. Leur activité lactogénique et leurs affinités tinctoriales nous permettent de les homologuer aux cellules qui sécrètent la prolactine chez le Rat ([8]). Elles sont bien distinctes des cellules α ou somatotropes, dont la nécrose est complète. Bien que l'hormone somatotrope humaine partage avec la prolactine la propriété de stimuler le jabot du Pigeon ([9])

et que la mesure de l'activité somatotrope de nos cultures reste à réaliser, l'étude cytologique des explants nous incite à attribuer la stimulation du jabot des pigeons traités au milieu de culture, à la prolactine plutôt qu'à l'hormone de croissance. Cette interprétation concorde avec l'observation de Eckles et coll. ([10]), qui ont constaté que la section de la tige pituitaire, chez la Femme, est suivie de lactation, tandis que la sécrétion de somatotrophine paraît réduite. La sécrétion de prolactine par l'antéhypophyse est donc, chez l'Homme comme chez le Rat, une activité autonome, qui ne nécessite pas de stimulation hypothalamique.

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) J. L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2140.

([2]) C. S. NICOLL et J. MEITES, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 272.

([3]) J. L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3074.

([4]) J. L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2664.

([5]) L. DESCLIN, *Ann. Endocr.*, 11, 1950, p. 676.

([6]) J. W. EVERETT, *Endocrinology*, 54, 1954, p. 685.

([7]) MM. les Professeurs J. Snoeck, P. Dustin et le Docteur S. Zylberszac, nous ont permis et facilité ce prélèvement.

([8]) M. HERLANT, 1er *Congrès Européen des Anatomistes*, Strasbourg, 1960; J. L. PASTEELS et M. HERLANT, *Z. Zellforsch.*, 56, 1962, p. 20.

([9]) A. CHADWICK, S. J. FOLLEY et C. A. GEMZELL, *Lancet*, 29 juillet, 1961 p. 241.

([10]) N. E. ECKLES, G. EHNI et A. KIRSCHBAUM, *Anat. Rec.*, 130, 1958, p. 295.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine de Bruxelles.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'influence de la force ionique sur la viscosité d'une solution d'acide désoxyribonucléique. Comparaison du DNA natif et du DNA partiellement dénaturé par la chaleur.* Note (*) de M. **Pierre May**, présentée par M. Jacques Duclaux.

On étudie la viscosité réduite d'une solution concentrée de DNA en fonction de la force ionique, les mesures étant faites à gradient de vitesse élevé. On observe des comportements différents pour le DNA natif et pour le DNA dénaturé partiellement par la chaleur. Cette différence se rattache au fait que le DNA natif est rigide en solution, tandis que le DNA dénaturé par la chaleur se comporte comme une molécule de polyélectrolyte en chaîne flexible.

L'influence de la force ionique sur la viscosité d'une solution de DNA natif dépend des conditions expérimentales. En particulier cette influence est faible lorsque la concentration en DNA est importante et le gradient de vitesse élevé ([1]). En nous plaçant dans des conditions analogues, nous avons retrouvé ce résultat, à savoir que la viscosité du DNA dépend peu de la force ionique.

Toutefois, ce résultat n'est valable que si le DNA est natif ([2]). Si le DNA a subi au préalable une dénaturation thermique partielle, toutes choses étant égales par ailleurs, la viscosité décroît considérablement lorsque la force ionique augmente.

Matériel. — Nous utilisons un DNA de thymus de veau préparé par la méthode de Kay, Simmons et Dounce, dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{P}}=1,72, \qquad \text{protéine}=0,35\ \%, \qquad \varepsilon(\mathrm{P})_{260}=6\,700, \frac{d_{260}}{d_{280}}=1,91.$$

Nous utilisons les tampons I et II de compositions suivantes :

I. Phosphate disodique, 0,010 M; phosphate monopotassique, 0,005 M; sel disodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique, 0,001 M.

II. Phosphate disodique, 0,386 M; phosphate monopotassique, 0,114 M; sel disodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique, 0,001 M.

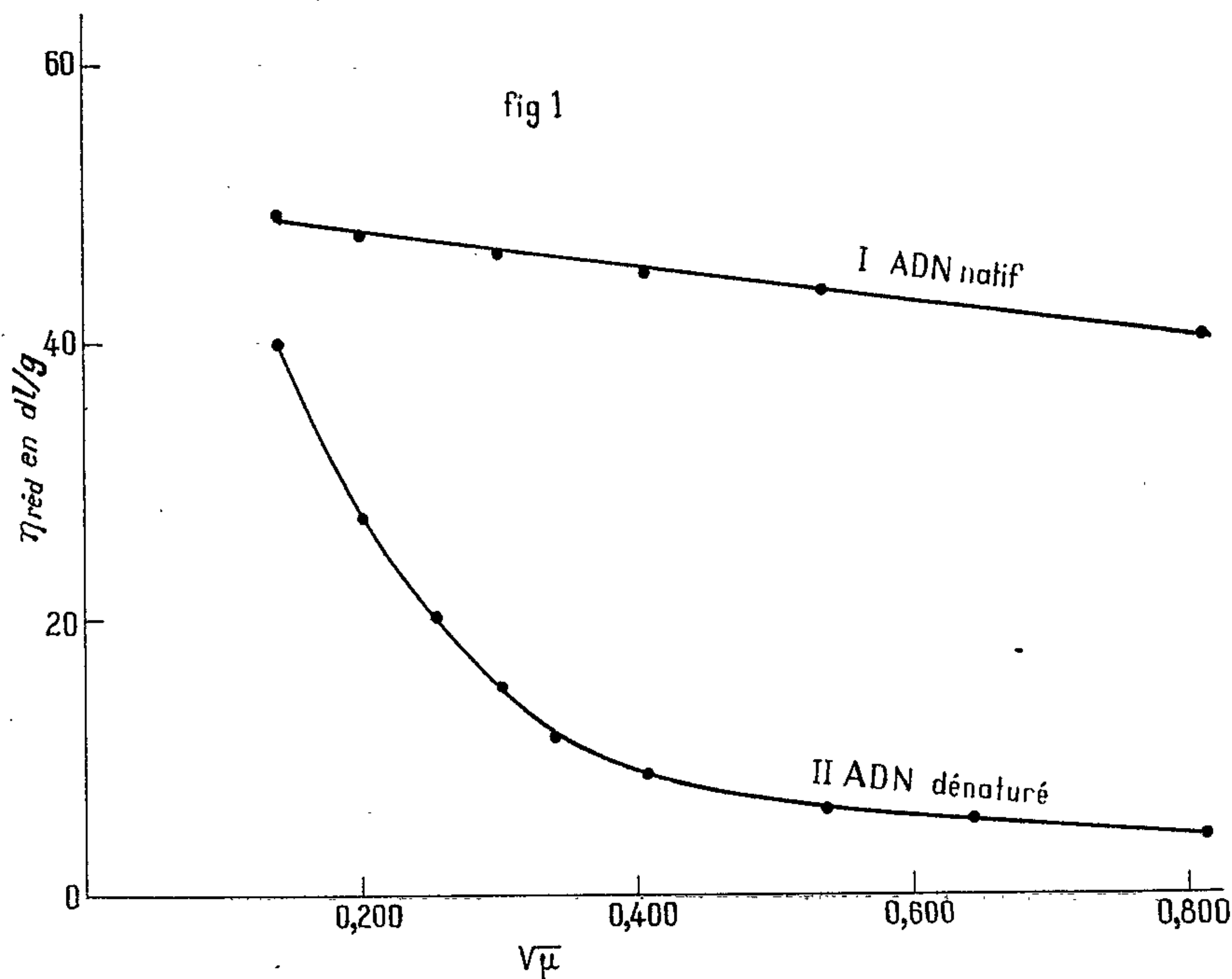
Nous préparons une solution de DNA à la concentration de 0,070 g pour 100 ml dans le tampon I (solution mère).

Travail expérimental. — *a. Étude du DNA natif.* — Nous prélevons des fractions aliquotes de la solution mère, nous doublons leur volume par dilution avec les quantités convenables d'eau distillée, de tampon I et de tampon II. Nous obtenons en fin de compte des solutions S qui ont toutes même concentration en DNA (0,035 g pour 100 ml) même pH (7,2) mais dont les forces ioniques μ varient entre 0,020 et 0,660 mole/l.

Nous déterminons la viscosité réduite du DNA dans ces solutions à 25° et au gradient de vitesse 368 s^{-1}. Les mesures sont effectuées à l'aide du viscosimètre Epprecht « Rhéomat 15 F 3 » (système de mesure M. S. O.).

b. Étude du DNA ayant subi au préalable une dénaturation thermique partielle. — Dans ce cas, nous commençons par soumettre la solution mère à un chauffage à 86° pendant 30 mn, suivi d'un refroidissement rapide. Ce traitement a pour effet de dénaturer partiellement le DNA (la viscosité réduite de la solution mère diminue pratiquement de moitié). Ensuite nous poursuivons l'expérience exactement comme en *a*.

RÉSULTATS. — Nous pouvons comparer le DNA natif et le DNA dénaturé en représentant pour chacun les variations de la viscosité réduite $\eta_{\text{réd}}$ de la solution S en fonction de $\mu^{1/2}$ racine carrée de la force ionique. Nous obtenons respectivement les courbes I et II de la figure 1. Ces deux courbes sont très différentes.



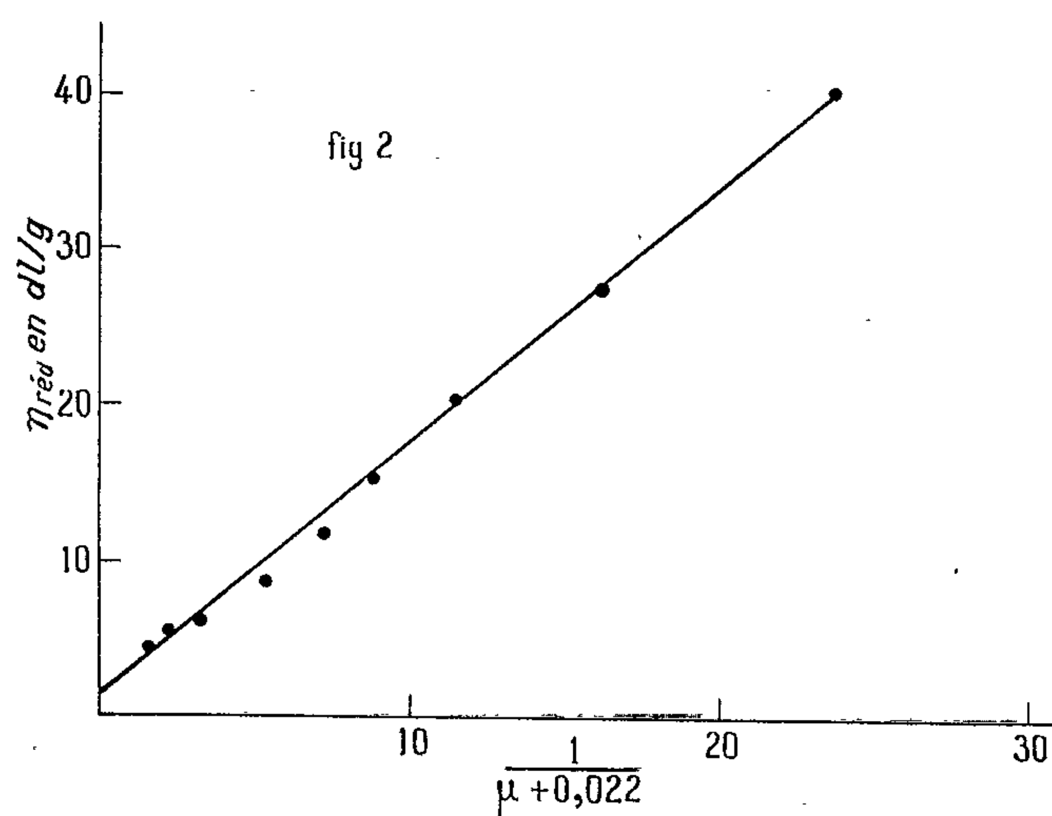
Dans le cas du DNA natif : $\eta_{\text{réd}}$ varie peu en fonction de $\mu^{1/2}$, comportement qui doit être relié à la rigidité de la configuration à double chaînes du DNA natif en solution. La courbe I est pratiquement une droite, et ceci est conforme aux résultats de Butler et coll. ([1]).

Dans le cas du DNA dénaturé : on constate au contraire une rapide décroissance de $\eta_{\text{réd}}$ lorsque $\mu^{1/2}$ augmente et la courbe II présente une concavité marquée vers les ordonnées positives. Cox ([3]) mentionne un résultat obtenu par Eigner ([4]) et allant dans le même sens.

Il est intéressant de noter que nos valeurs expérimentales de la viscosité réduite du DNA dénaturé obéissent à une équation empirique

$$(1) \qquad \eta_{\text{réd}} = 0,8 + \frac{1,65}{\mu + 0,022}$$

vérifiée très rigoureusement aux forces ioniques faibles et en première approximation aux forces ioniques élevées. Ceci apparaît sur la figure 2 qui représente $\eta_{réd}$ en fonction de $1/(\mu + 0,022)$. L'équation (1) est du type de celle qui a été proposée par Markovitz et Kimball [5] dans leur étude de l'acide polyacrylique. Ce comportement s'explique très probablement par la grande flexibilité du DNA dénaturé par la chaleur.



$\eta_{réd}$ en fonction de $\frac{1}{\mu + 0,022}$, dans le cas du DNA dénaturé.

On sait que la dénaturation thermique à pH 7 provoque la séparation des deux chaînes de la molécule de DNA. Les polynucléotides à simples chaînes ainsi formés se comporteraient comme des molécules de polyélectrolyte flexible; les résultats présentés ici tendent à en apporter une confirmation.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) J. A. V. Butler, B. E. Conway et D. W. F. James, *Trans. Farad. Soc.*, 50, 1954, p. 612.

(2) Dans cette Note, nous entendons par DNA natif un DNA qui n'a pas subi un traitement de dénaturation thermique.

(3) R. A. Cox, *J. Polymer. Sc.*, 47, 1960, p. 441.

(4) J. Eigner, *Ph. D. Thesis*, Harvard University, 1960.

(5) H. Markovitz et G. E. Kimball, *J. Coll. Sc.*, 5, 1950, p. 115.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C.N.R.S., Villejuif, Seine.*)

BIOCHIMIE. — *L'hexène-3 ol-1, substance attractive des Termites,* Calotermes flavicollis *et* Microcerotermes edentatus. Note (*) de MM. **Henri Verron** et **Michel Barbier** [1], transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Une fraction attractive a été isolée de *Calotermes flavicollis,* ainsi que des galeries de *Microcerotermes edentatus.* Nous montrons la présence d'hexène-3 ol-1 dans cette fraction. Le composé synthétique cis, est attractif dans les conditions expérimentales.

L'existence de réactions liées à la structure chimique de certains stimulus s'observe à tous les niveaux du monde animal. Dans les sociétés, l'action des corps odorants est particulièrement importante, et dépasse largement le cadre de la vie sexuelle. Chez les Isoptères, Grassé et Noirot [2] ont, les premiers, montré la présence de stimulus chimiques dans l'orientation des animaux et le balisage des pistes.

Dans des travaux antérieurs nous avons étudié le rôle des odeurs dans l'attraction réciproque des individus de la colonie de *Calotermes flavicollis;* cette interattraction, fondement du fait social, varie en intensité selon les castes [3]. Nous avons aussi montré que la substance odorante responsable semble liée au régime alimentaire [4]. En effet, d'une part, les individus privés de faune intestinale, donc incapables de digérer le bois, aussi bien que les sujets nourris sur cellulose pure, perdent leur pouvoir attractif; d'autre part, le tractus digestif isolé exerce une action analogue à celle de l'animal vivant.

Ces faits étant établis, il conviendrait de vérifier si cette substance limite son influence à l'interattraction ou si son effet s'étend à d'autres aspects de la vie sociale, voire même à la physiologie de l'animal.

On comprend dès lors, tout l'intérêt que présentent l'identification et la synthèse de ce corps, seules capables de permettre une étude précise. Des extraits bruts, faits l'an dernier, avaient donné des résultats encourageants. Ils sont repris ici et analysés selon des techniques appropriées. Les mesures d'activité des extraits ont été effectuées, *mutatis mutandis,* dans les conditions précédemment décrites [3], sans contact de l'animal avec la substance.

Dans le présent travail, nous décrivons la mise en évidence de l'hexène-3 ol-1, dans les larves et les nymphes de *Calotermes flavicollis,* ainsi que son isolement et son identification à partir des galeries bâties par *Microcerotermes edentatus.* Un hexène-3 cis ol-1 synthétique [5], s'est révélé attractif pour ces deux espèces, dès la concentration de 5 μg (fixation par de l'acide stéarique). La nature de la double liaison du composé, reste à préciser; mais nous proposons la forme cis, forme naturelle (alcool de feuilles), et étayons cette proposition sur la plus forte attractivité du composé synthétique cis. Cette attractivité paraît spécifique; les alcools suivants sont inactifs : butanol, hexanol, hexène-2 ol-1.

On peut se demander si l'hexène-3 ol-1 est réellement une production des Termites; ou bien s'il est formé lors de la digestion des bois par la flore intestinale, ou s'il est déjà présent dans les bois. Une publication récente, montre la présence d'une fraction attractive volatile, dans des bois attaqués par certains champignons ([6]); or il est connu que ces bois sont recherchés par les Termites.

Présence de l'hexène-3 ol-1 dans les larves et nymphes de Calotermes flavicollis. — 97,7 g de larves et nymphes ([7]) ont été broyés au « turmix » et extraites trois fois par l'éther. Les éthérosolubles réunis, concentrés, mais non amenés à sec, ont été séparés en fractions neutres et acides par le carbonate de sodium 2 N. La partie neutre (700 mg, quantité approximativement déterminée sur une prise d'essai), est seule attractive. L'isolement de la fraction active a été poursuivi par distillation dans un tube à boules. On recueille tout ce qui distille entre 25 et 100° (température du bain d'air) sous 15 mm; on piège la sortie du tube à boules, par une gaine à 0° d'au moins 10 cm de longueur. Nous avons obtenu ainsi environ 3 mg d'une huile incolore fortement odorante (odeur fauve, vraisemblablement complexe).

L'injection d'environ 1 mg de cette huile, dans un chromatographe Argon Pye, à 75° (colonne de 5 % d'huile de silicone Dow Corning 550 sur Chromosorb P) montre la présence d'un pic de faible intensité, de même temps de rétention que l'hexène-3 ol-1 authentique. Le distillat actif obtenu, est donc un mélange dans lequel ce composé est un constituant mineur.

La chromatographie préparative sur plaque, effectuée avec les fractions neutres, dans le système pentane-acétate d'éthyle 85 : 15, met en évidence deux zones attractives de R_f 0,45 et 0,95 ± 0,5 %. Dans les mêmes conditions, l'hexène-3 ol-1 a un R_f de 0,45 (révélation de la plaque par les vapeurs d'iode). La substance de R_f 0,95 est plus faiblement attractive. Il pourrait s'agir d'esters d'hexène-3 ol-1, source potentielle d'alcool libre; ce point reste encore à préciser.

La structure chimique de la substance attractive a pu être établie ensuite, en reprenant ces essais sur des galeries de *Microcerotermes edentatus.* Il est en effet plus aisé de se procurer des galeries en quantités importantes, et d'autre part, il semble que les quantités de substance active y soient plus grandes. Ce point souligne notre remarque précédente, selon laquelle la substance attractive pourrait être produite lors de l'attaque des bois par des micro-organismes (avant ou pendant la digestion).

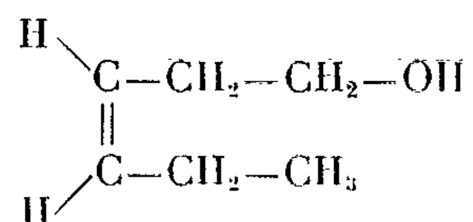
Isolement et identification de l'hexène-3 ol-1 à partir de galeries de Microcerotermes edentatus. — Les galeries ([8]) écrasées dans un mortier, ont été extraites par l'éther, et l'extrait ainsi obtenu fractionné comme précédemment. Le distillat de la fraction neutre, recueilli dans les mêmes conditions que précédemment, est fortement attractif, à la fois sur *Microcero-*

termes edentatus et *Calotermes flavicollis*. Ce distillat possède cependant une odeur totalement différente de celle du distillat obtenu à partir des *Calotermes flavicollis*. Apparemment, ce n'est donc pas l'odeur globale de la fraction qui compte pour l'attractivité; les Termites sont capables d'y discerner la présence de l'hexène-3 ol-1.

L'attractivité n'est pas détruite par la saponification. La préparation d'un xanthate (9), donnant une coloration pourpre avec l'acide molybdique, montre que la fraction isolée contient un alcool.

L'étude par chromatographie en phase gazeuse (mêmes conditions que précédemment), fait apparaître un pic de même temps de rétention que l'hexène-3 ol-1 authentique. Cependant, ce temps de rétention n'est pas différent de celui de l'hexanol sur la colonne utilisée. La répétition des essais après traitement par le brome, démontre le caractère insaturé de la substance (il y a disparition du pic). La substance observée est donc un hexénol.

Une microozonolyse (effectuée avec environ 2 mg de distillat) dans l'acide acétique, suivie de l'ouverture de l'ozonide en présence de poudre de zinc (10), a conduit à la formation d'aldéhyde propionique. Cet aldéhyde a été identifié par la chromatographie sur papier de sa dinitro-2.4 phénylhydrazone, dans le système décaline-diméthylformamide (11). Ce dernier résultat indique la position d'une double liaison en 3, et mène à la structure de l'hexène-3 ol-1.



Nous nous proposons de rechercher l'hexène-3 ol-1 dans les bois intéressant les Termites.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) Première Communication sur l'étude chimique des Termites.

(2) P.-P. GRASSÉ et C. NOIROT, *Année Psychologique*, volume jubilaire H. Pieron, 1951, p. 273-279.

(3) H. VERRON, *Insectes sociaux*, 4, n° 1, 1957.

(4) H. VERRON, résultats non publiés.

(5) Un échantillon d'hexène-3 cis ol-1 a été fourni par les Établissements Firmenich et Cie Genève. Nous sommes redevables à M. M. Fétizon, École Polytechnique, Paris, d'un échantillon, dont le principal constituant est l'isomère trans.

(6) G. R. ESENTHER, T. C. ALLEN, J. E. CASIDA et R. D. SHENEFELT, *Science*, 134, 1961, p. 50.

(7) Le matériel nécessaire à l'extraction (plus de 40 000 Termites) a été récolté dans la région de Banyuls-sur-Mer, grâce aux facilités qui nous ont été accordées par M. le Professeur Petit, directeur du laboratoire Arago.

(8) Ces galeries proviennent du nid expérimental de notre laboratoire.

(9) T. KARIYONE, Y. HASHIMOTO et M. KIMURA, *Nature*, 168, 1951, p. 511.

(10) C. R. NOLLER, R. ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1074.

(11) L. HORNER et W. KIRMSE, *Liebigs Ann. Chem.*, 599, 1955, p. 48.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, Paris et Institut de chimie des substances naturelles, Gif-sur-Yvette.*)

ENZYMOLOGIE. — *D-Lacticodéshydrogénase de la levure anaérobie. Fixation des métaux sur l'apoenzyme.* Note (*) de Mlle **Andrée Curdel**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Étude de la combinaison avec différents métaux de l'apoenzyme (D-lacticodéshydrogénase de la levure anaérobie) préparé par traitement acide.

Nous avons exposé dans les publications précédentes les raisons d'admettre que la D-lacticodéshydrogénase de la levure anaérobie est un complexe zinc-apoenzyme, en nous appuyant sur l'étude : 1° de l'inactivation par le versène ([1]); 2° de la réactivation par le zinc et par le cobalt après inactivation par le versène [([2],) ([3])]; 3° de la réactivation par le zinc après inactivation par précipitation au sulfate d'ammonium acide, ce traitement séparant lui aussi le métal de l'apoenzyme ([4]). Cette dernière expérience permet d'éliminer une autre interprétation de l'inactivation par les chélateurs, selon laquelle le métal réactiverait en dissociant un éventuel complexe enzyme-chélateur inactif. Nous étudions ici la combinaison avec différents métaux de l'apoenzyme préparé par traitement acide, et nous comparons les propriétés des complexes formés.

Réactivation par les métaux Zn, Co, Mn. — Les résultats présentés dans cette Note sur la formation et les propriétés des complexes apoenzyme-zinc et apoenzyme-cobalt confirment ceux que nous avions obtenus à partir de fractions d'enzyme inactivées par un chélateur ([3]). En ce qui concerne le manganèse, la réactivation par ce métal avait été signalée par Boeri ([5]). Nous avions nous-même observé une faible réactivation mais qui pouvait être due à des traces de zinc dans le sel de manganèse. L'étude de cette réactivation était en fait liée à la possibilité de disposer d'une enzyme totalement inactivée et libre de toute trace de chélateur. Les résultats sont indiqués dans le tableau I : Il se produit une réactivation partielle de l'apoenzyme par le manganèse, cette réactivation n'excédant pas 20 % de la réactivation obtenue par le zinc. La concentration de demi-réactivation, qui donne la constante de dissociation du complexe manganèse-apoenzyme,

Tableau I.

Résultats généraux concernant les complexes étudiés.

			Constantes de dissociation.	
Métal.	V_m relative au D-lactate.	K_M relative au D-lactate (mM).	Concentration de demi-réactivation par le métal.	Constante obtenue par inhibition de la réactivation.
Zn	100	1,8	6.10^{-6}	–
Co	40	0,15	$2,0.10^{-5}$	$2,0.10^{-5}$
Mn	20	0,12	$1,0.10^{-4}$	$1,1.10^{-4}$
Ni	0	–	–	$4,5.10^{-5}$
Cd	0	–	–	$1,3.10^{-5}$

a pour valeur $1{,}0.10^{-4}$ M. La constante de Michaelis correspondante est différente de celle du complexe apoenzyme-zinc.

Inhibition par différents métaux de la réactivation par le zinc. — Certains métaux, Co, Mn, Ni, Cd, inhibent la réactivation de l'apoenzyme par le zinc; d'autres, Mg, Ba, Ca, Sn, sont sans action. Pour les premiers il y a

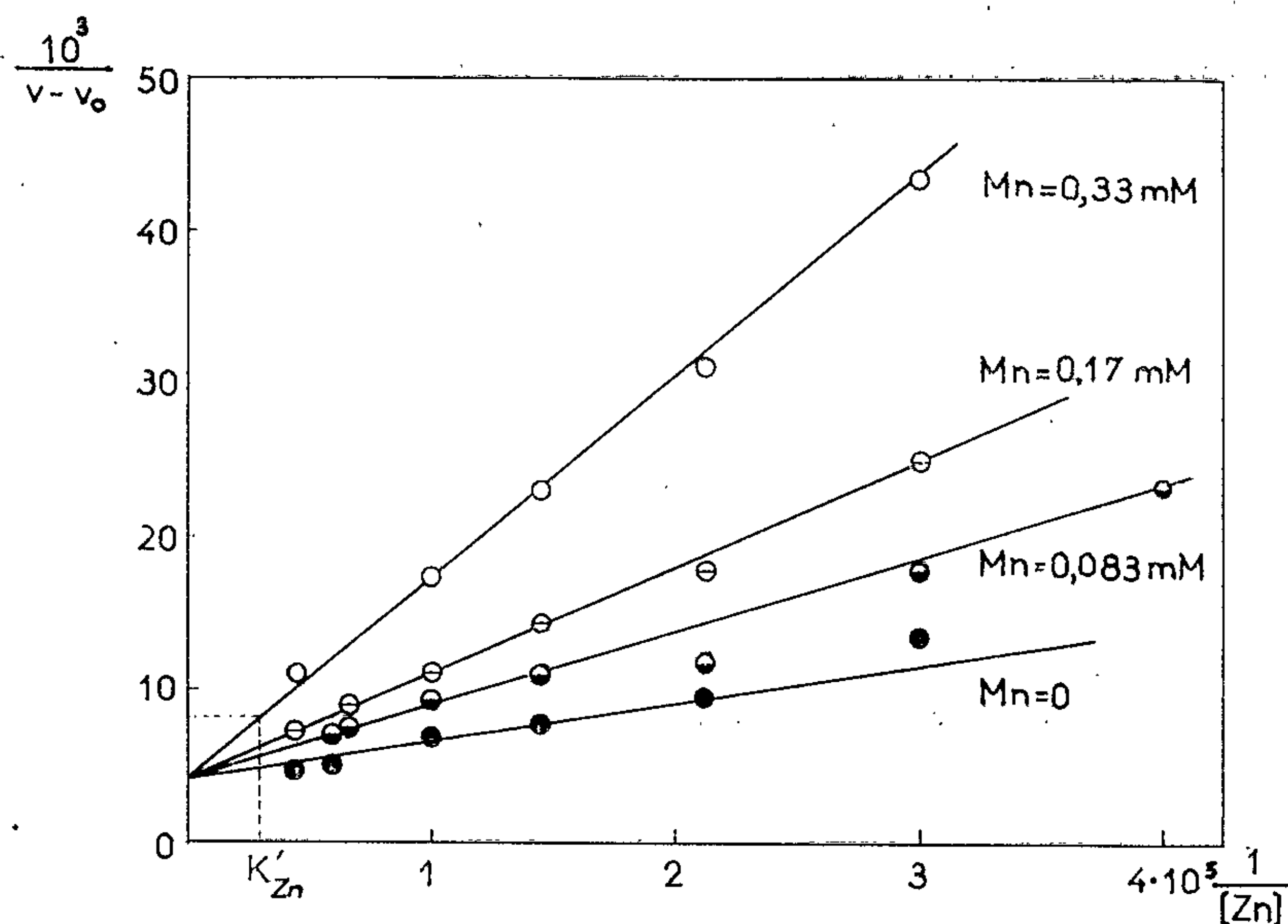


Fig. 1. — (Apoenzyme) fixe, (Me) fixe, (Zn) variable, activité mesurée : V (V_0 pour le témoin sans zinc). Le graphique $1/(V - V_0) = f[1/(Zn)]$ a pour abscisse à l'origine la constante apparente K'_{Zn} égale à K_{Zn} pour (Me) = 0. On a $K_{Me} = (Me) K_{Zn}/(K'_{Zn} - K_{Zn})$.

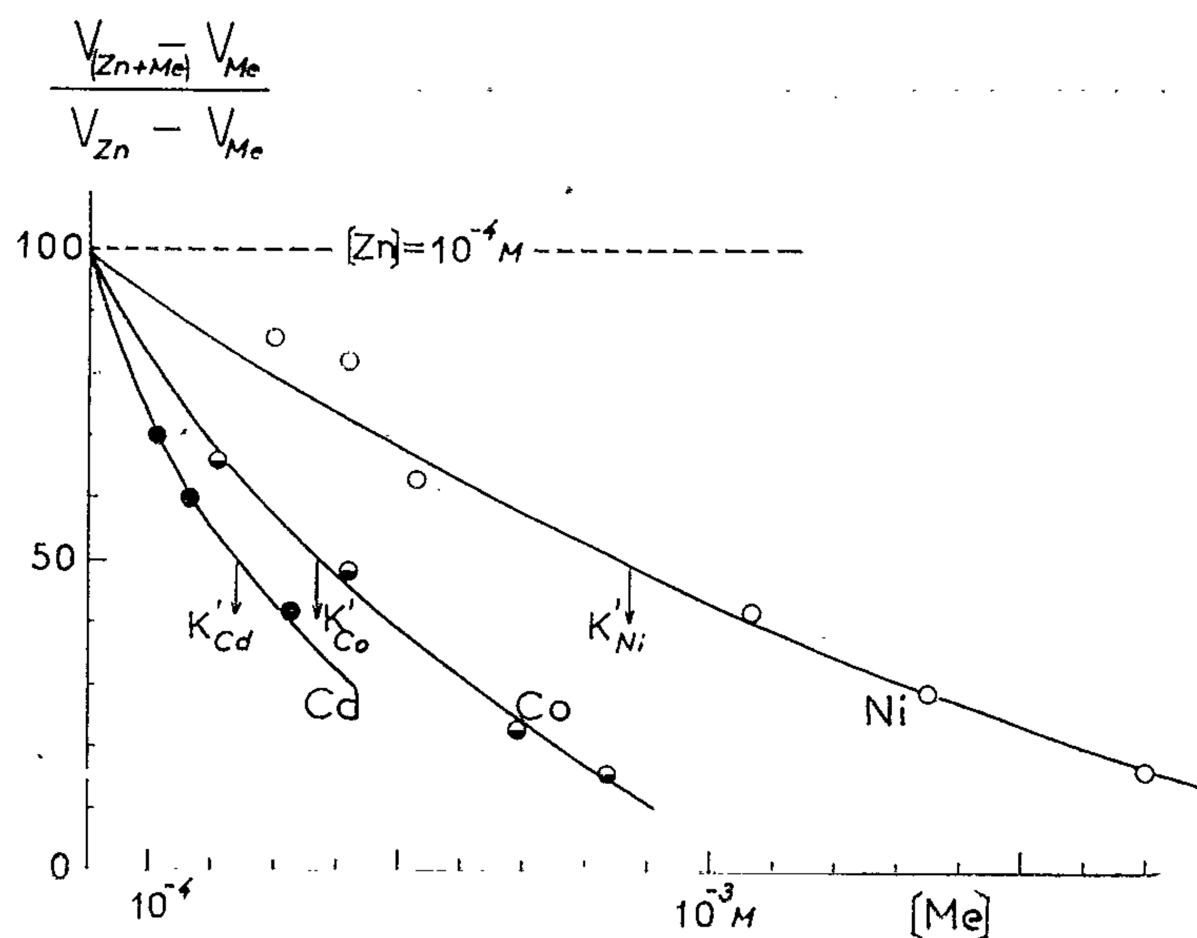


Fig. 2. — (Apoenzyme) fixe, (Zn) fixe saturant, (Me) variable, activité $V_{(Zn+Me)}$, témoin V_{Zn} pour (Me) = 0, V_{Me} pour (Zn) = 0 (valeurs corrigées par rapport à l'inhibition due au métal; cette inhibition est forte dans le cas du cadmium). K'_{Me} est la concentration de demi-inhibition de la réactivation (ordonnée 50 %). On a $K_{Zn} = (Zn) K_{Me}/(K'_{Me} - K_{Me})$.

compétition entre le métal et le zinc pour le même site; l'activité est liée à la proportion du complexe zinc-apoenzyme dans l'équilibre qui s'établit entre l'apoenzyme-zinc, l'apoenzyme-métal et l'apoenzyme libre. On peut alors déterminer les constantes de dissociation K_{Me} des complexes apoenzyme-métal en étudiant les variations de l'activité avec les concentrations relatives du zinc et du métal ajouté à l'apoenzyme. Deux déterminations différentes ont été effectuées (*fig.* 1 et 2). Dans le cas du manganèse, la constante de dissociation obtenue par l'étude de la compétition a pour valeur moyenne $1,1.10^{-4}$ M, ce qui est en accord avec la valeur de la concentration de demi-réactivation de l'apoenzyme par le manganèse.

Les mêmes déterminations ont été faites avec le cobalt, le nickel et le cadmium (*fig.* 2). Pour le cobalt, on retrouve la même concordance entre les valeurs de la concentration de demi-réactivation et de la constante de dissociation obtenue par inhibition de la réactivation par le zinc : la constante de dissociation du complexe apoenzyme-cobalt est égale à 2.10^{-5} M. Les résultats des expériences d'inhibition de la réactivation pour les métaux étudiés et les propriétés des complexes actifs sont groupés dans le tableau I. On voit que l'apoenzyme se comporte comme un chélateur capable de fixer certains métaux à la place même du zinc, avec des constantes d'association plus ou moins grandes; ces métaux confèrent aux complexes formés des propriétés caractéristiques; nous espérons, en poursuivant l'étude de ces propriétés, apporter quelques informations sur le rôle joué par le métal dans la réaction enzymatique, notamment dans la fixation du substrat et le transfert des électrons.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) E. Stachiewicz, F. Labeyrie, A. Curdel et P. P. Slonimski, *Biochim. Biophys. Acta*, 50, 1962, p. 45.
(2) A. Curdel et L. Naslin, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1959.
(3) A. Curdel et F. Labeyrie, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 4, 1961, p. 275.
(4) M. Iwatsubo et A. Curdel, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 6, 1961, p. 385.
(5) E. Boeri, T. Cremona et T. P. Singer, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 2, 1960, p. 298.

(*Service de Biophysique, Institut de Biologie physicochimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

TOXICOLOGIE. — *Détecteur photo tensioactif de vapeurs, de liquides et de solides.* Note (*) de M. **Alain Berton**, présentée par M. René Fabre.

L'adsorption de vapeurs, de liquides et de solides à la surface de liquides sous la forme de couches très minces qui changent la tension superficielle du support liquide considéré, est bien connue et a été étudiée principalement par Devaux, Langmuir et Harkins. Elle est généralement rendue visible grâce au déplacement de particules flottantes (talc, lycopode, etc.) s'observant sous l'influence de la pression produite par la variation de tension superficielle.

En se basant sur ce phénomène, nous avons mis au point un détecteur quantitatif très simple de vapeurs, de liquides et de solides. La surface du liquide utilisé, par exemple l'eau pure, est saupoudrée de particules légères, insolubles, peu mouillables et peu réactives. Nous avons choisi des petites parcelles de feuilles d'or. Les liquides et les solides analysés sont déposés en minime quantité sur cette surface. Dans le cas des vapeurs, celles-ci sont projetées sur l'eau grâce à un ajutage fin. Si les produits essayés sont tensioactifs, on observe la formation d'une plage liquide plus ou moins étendue et transparente.

Après arrêt de l'admission de la vapeur, ou nettoyage de la surface liquide, la pellicule opaque de lamelles d'or se reforme et reprend sensiblement son état initial.

L'action superficielle des produits essayés est directement mesurée en faisant appel à un procédé optique : un faisceau lumineux d'intensité constante tombe perpendiculairement à la surface du liquide. Plus la plage transparente, obtenue par variation de la tension superficielle, est étendue, plus le flux lumineux la traversant est important et plus son action sur une cellule photoélectrique à couche d'arrêt, placée sous le récipient en verre contenant le liquide, sera grande. De la sorte, l'intensité du courant photoélectrique, mesurée à l'aide d'un galvanomètre à miroir ou d'un microampèremètre à aiguille, reflétera l'intensité du phénomène de variation de la tension superficielle.

Ajoutons qu'un tel procédé photométrique peut être appliqué directement à la détermination du degré de déformation de la surface liquide par mesure des variations d'intensité de la lumière réfléchie (polarisée ou non) sur cette dernière. La sensibilité, dans ce cas, est un peu plus faible, mais la méthode a l'avantage de ne pas nécessiter l'emploi de particules étrangères opaques qui peuvent toujours apporter une certaine perturbation dans la reproductibilité des mesures.

Indiquons que, pour le premier procédé, celle-ci est valable à $\pm$ 10 % environ, en moyenne, si l'on utilise des étalons comme termes de comparaison.

Nos premiers essais ont été effectués avec l'eau pure comme support adsorbant. On pourra la remplacer par des liquides variés à la surface desquels on déposera même des couches minces dont il sera possible d'étudier la réactivité particulière.

Les vapeurs que nous avons examinées jusqu'à présent ont été celles de solvants courants et de quelques composés odorants. Pour la plupart, surtout celles de produits les plus volatils, la réponse de l'appareil est pratiquement instantanée et l'étendue de la plage transparente reste constante tant que la concentration de la substance tensioactive le reste également. Le retour aux conditions initiales est en général un peu moins rapide.

Pour certains composés, peu volatils, comme par exemple, des alcools gras supérieurs et leurs esters, qui sont très actifs, l'équilibre est plus lent à s'établir, comme si les molécules tensioactives prenaient un certain temps à s'ordonner à la surface liquide.

Un tel phénomène doit se retrouver au niveau des cellules olfactives du nez, à la surface des humeurs aqueuses; et, dans le cas des parfums, peut être rapproché d'une de leurs qualités : la ténacité qui est liée à leur faculté de s'adsorber plus fortement sur une surface donnée, faculté qui semble aller de pair avec leur moindre volatilité, mais qui dépend essentiellement des forces de liaison présentées par certains groupements atomiques de la molécule odorante et dont l'importance est directement liée à la structure de cette dernière.

En tout cas, de nos premières expériences, il paraît résulter que le groupement fonctionnel carboxyle (esters, aldéhydes, cétones) joue un rôle prépondérant dans l'apparition du pouvoir tensioactif des vapeurs à la surface de l'eau pure. Il est suivi par le groupement fonctionnel hydroxyle (alcools), les groupes hydrocarbonés saturés se révélant les moins actifs et les liaisons non saturées n'apportant, en général, qu'une légère augmentation de cette activité.

Indiquons enfin que certains composés, comme des esters, sont très actifs, ce qui permet, avec un montage relativement simple, de les déceler pour des teneurs faibles, inférieures à 100.10^{-6} dans l'air, sensibilité qui doit pouvoir être notablement améliorée, en augmentant celle du montage photométrique utilisé.

En conclusion, l'appareil que nous venons de mettre au point se révèle comme un nouveau détecteur de traces de substances non seulement à l'état de vapeur, mais également à l'état liquide ou solide, et constitue un moyen commode d'étudier les phénomènes de variation de tension superficielle à la surface de liquides.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(*Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

VIROLOGIE. — *Modification d'un virus aphteux de type C par passage sur souris adulte : perte du pouvoir pathogène pour les Bovins.* Note (*) de M. **Czeslaw Mackowiak**, transmise par M. Gaston Ramon.

Nous avions entrepris en 1953 d'essayer de modifier une souche de virus aphteux de type C, en l'adaptant par passages successifs au souriceau nouveau-né puis à la souris adulte. Le virus de départ fut un virus d'origine bovine ayant déjà subi 60 passages en culture sur épithélium lingual selon la méthode de Frenkel. Son titre était alors de :

$10^{6,38}$ DI 50 % sur bœuf [1];

$10^{6,52}$ DI 50 % sur souriceaux.

Le titre sur cellules de rein de porc n'existe pas, puisque cette technique n'était pas encore utilisée.

78 passages avaient ainsi été effectués à partir de décembre 1953, et pendant un an, en opérant sur des souriceaux de 4 à 6 jours, lorsque les circonstances nous ont obligé à stopper ces travaux. Le dernier passage a donc été congelé et conservé à — 65°C, avant de servir à nouveau en juillet 1960 pour reprendre l'expérimentation. Il est ainsi apparu immédiatement que 5 ans et demi de congélation n'avaient en rien endommagé les qualités propres à ce virus.

Depuis, les passages ont été faits régulièrement en procédant ultérieurement avec succès à l'adaptation à la souris adulte. Plus de 174 passages ont actuellement été réalisés et les caractéristiques de cette souche peuvent s'établir succinctement comme suit :

1. *Effet cytopathogène.* — Ce virus a constamment présenté un effet cytopathogène typique pour les cultures de cellules de rein de porc dès la reprise des essais, c'est-à-dire à partir du 79e passage.

2. *Pouvoir pathogène pour la souris adulte.* — Au 130e passage cette souche a provoqué la paralysie de la souris adulte qu'elle a ensuite tuée régulièrement entre 36 et 60 h après l'inoculation.

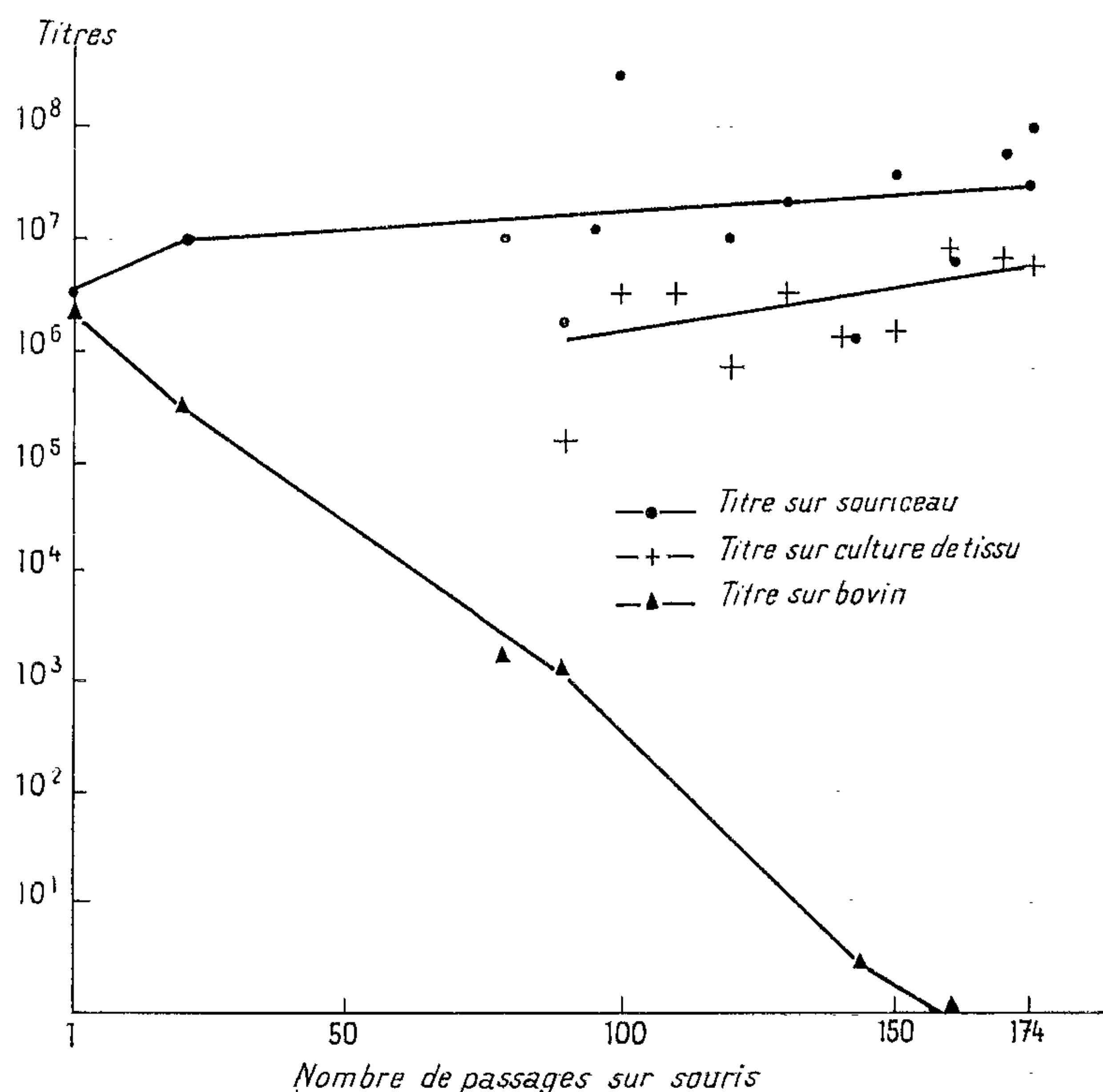
3. *Fixation du complément.* — Aucune altération de cette réaction n'est apparue au cours de cette adaptation. La présence de l'antigène de type C a été relevée chaque fois chez le Souriceau comme dans les cultures de tissus et les épithéliums de bovins.

4. *Titres.* — Le graphique rapporte l'ensemble des titrages effectués sur souriceaux, sur cellules et sur bœufs. L'évolution du titre dans le temps est particulièrement explicite. Les valeurs pour les souriceaux ont tendance à augmenter en se maintenant cependant, malgré quelques variations, aux environs de $10^{7,5}$ DI 50 %.

Pour les cellules rénales, elles oscillent autour de $10^{6,3}$ DI 50 %. Quant aux titres sur bœufs, établis selon la technique de Henderson,

ils diminuent rapidement pour être nuls au 159ᵉ passage, ce qui apparaît plus clairement dans le tableau ci-dessous.

5. *Innocuité pour les bovins.* — Après trois titrages sur bovins, négatifs avec les 159ᵉ, 162ᵉ et 165ᵉ passages, six bœufs ont été inoculés avec des doses massives de virus du 167ᵉ passage, dont trois dans la muqueuse linguale et trois autres par voie intramusculaire (environ 10 millions de DI 50 % souriceau par bœuf). Aucun symptôme de fièvre aphteuse n'est apparu pendant les 21 jours d'observation.



Des contrôles plus systématiques ont été faits ensuite avec le 174ᵉ passage qui, en plusieurs fois, a été inoculé par voie intramusculaire à 68 bœufs dans les conditions suivantes :

— 28 animaux avec 5 ml de virus titrant $10^{7,8}$ par millilitre sur souriceau et accompagnés de cinq témoins de contact;

— quatre groupes de 10 avec successivement 5 ml de dilution décroissante de 10 en 10 du même virus, chaque groupe recevant une dilution.

Pendant les 21 jours d'observation aucune manifestation de fièvre aphteuse n'a été décelée même chez les témoins voisinant les animaux ayant reçu les doses les plus fortes.

En conclusion, il nous est permis d'affirmer que notre souche de virus aphteux de type C, après 60 passages sur culture selon Frenkel, et adaptation ultérieure à la souris adulte, ne présente plus au 174ᵉ passage sur cet animal de pouvoir pathogène pour les bovins, quelles que soient la

dose et la voie d'inoculation. En revanche, ce virus conserve son pouvoir infectieux pour le souriceau, la souris adulte et les cultures de cellules rénales. Reste à préciser ses qualités immunigènes, ce qui fera l'objet d'une autre publication, bien que d'ores et déjà nous puissions assurer qu'elles sont très satisfaisantes.

N° des passages.	Nombre de bœufs.	Log. du titre en DI 50/ml.
1	4	6,4
19	2	5,5
78	3	3,3
90	3	3,1
95	3	3,3
143	3	< 1
144	3	< 1
159	3	0
162	3	0
165	3	0

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) DI 50 % : Doses Infectieuses 50 %.

(Institut Français de la Fièvre Aphteuse, Lyon.)

CANCÉROLOGIE. — *Modifications de la neurosécrétion hypothalamohypophysaire durant la cancérisation hématique expérimentale. Chlorpromazine et effet de facilitation chez les femelles Wistar.* Note (*) de M. **Claude Théret**, présentée par M. Léon Binet.

La cancérisation préférentielle suivant le sexe est un phénomène bien mis en évidence chez le Rat albinos en utilisant comme cancérigène le 2-acétoaminofluorène (Bielchowski) [1]. Les mâles montrent une cancérisation élective du foie (sans cancer mammaire associé) alors que les femelles sont aisément cancérisées au niveau de la glande mammaire et difficilement au niveau du foie.

La chlorpromazine, d'une manière générale, modifie les phases du déroulement de la cancérisation chimique du foie sans toutefois l'empêcher ni abaisser le pourcentage des tumeurs. Son action, fort complexe, a été par ailleurs longuement discutée (Théret) [2]. Une facilitation systématique de la cancérisation hépatique apparaît chez les femelles cancérisées sous chlorpromazine. L'évolution globale chez de telles femelles se déroule alors sensiblement sur le même plan que chez les mâles. C'est dans le but d'élucider la nature de la composante hypothalamo-hypophysaire de cette action que nous avons systématiquement entrepris l'étude cytologique des principaux noyaux diencéphaliques.

Les témoins de la cancérisation montrent un affaiblissement de la neurosécrétion dans les cellules des noyaux hypothalamiques ainsi qu'une raréfaction du neuro-sécrétat dans la post-hypophyse (sujets en régime hypocalorique déséquilibré). Les sujets en régime complet et équilibré, par contre, ont une neurosécrétion normale et une abondance de neurosécrétat identique à celle des animaux sans traitement. Donc, le régime déséquilibré (qui favorise par ailleurs l'éclosion des hépatocarcinomes) facilite aussi une raréfaction de la neurosécrétion hypothalamique alors que le cancérigène lui-même est sans action sur cette neurosécrétion puisqu'elle se maintient en régime équilibré.

Les rats mâles sous cancérigène et chlorpromazine, en régime hypocalorique, au bout de six mois de traitement montrent des N. S. et N. P. V. vides de neurosécrétat mais celui-ci est encore identifiable dans la tige de la neurohypophyse. Au bout d'un an, les cellules neurosécrétoires sont hypertrophiées, à noyau hypochrome étalé et montrent la réapparition d'un faible neurosécrétat d'aspect microgranulaire hypochrome. On ne retrouve pas ce produit dans la tige et la neurohypophyse.

Les femelles sous cancérigène et chlorpromazine, en régime hypocalorique, au bout de six mois de traitement sont moins atteintes et diffèrent peu des témoins du régime. En un an, l'aspect des N. S. O. et N. P. V., comme de la post-hypophyse est celui des mâles vus au bout de six mois. Quelques

cellules hypertrophiques clarifiées commencent à apparaître. Une différence de sensibilité au toxique de l'hypothalamus suivant le sexe existe bien dans la réaction à la chlorpromazine. Pourtant la cancérisation hépatique s'est sensiblement alignée sur celle observée chez les mâles. Donc il faudra invoquer un mécanisme complémentaire pour expliquer cette facilitation dans un délai proche de celui des mâles.

Les rats mâles sous chlorpromazine et cancérigène, en régime complet, au bout de six mois ne montrent qu'un affaiblissement médiocre de la neurosécrétion comme du stockage post-hypophysaire. Au bout d'un an quelques cellules sont clarifiées et vides de neurosécrétat.

Les femelles sous cancérigène et chlorpromazine en régime complet, au bout de six mois ne diffèrent pas des témoins de la cancérisation. En un an, la baisse du neurosécrétat existe mais plus faiblement encore que chez les mâles au bout de six mois. Donc le régime le moins favorable à la cancérisation atténue l'effet de la chlorpromazine sur la neurosécrétion hypothalamique. Cependant les hépatocarcinomes apparaissent chez les femelles comme chez les mâles dans les deux types de régimes et les écarts dans leur délai d'apparition ne sont pas aussi considérables que les écarts des modifications hypothalamo-hypophysaires.

Enfin, *les témoins sous chlorpromazine seule*, montrent curieusement des lésions hypothalamiques plus graves et plus précoces que celles des animaux cancérisés de toutes les autres catégories. Ici, la disparition du neurosécrétat s'accompagne également d'une atrophie avec densification cytoplasmique ou bien raréfaction du morphoplasme avec caryorrhexis. Les cellules les plus touchées sont toujours celles du N. P. V. La sévérité de ces lésions est indépendante des régimes utilisés.

Les travaux de ces dernières années ont montré qu'il existait normalement chez le Rat une différence fonctionnelle de l'hypothalamus suivant le sexe en ce qui concerne le contrôle de la régulation de la F. S. H. (par le N. P. V.) et de la L. H. (par le N. S. O.). Chez le Rat normal, la chlorpromazine, par blocage hypothalamo-hypophysaire, abaisse les activités F. S. H. et L. H. Ces activités se dissocient, le neurosécrétat diminue lorsque la réserpine touche les cellules neurosécrétoires des noyaux (Tuchmann-Duplessis) ([3]). Nous constatons ici deux modes de dégénérescence atrophique ou hypertrophique se manifestant à hauteur de deux types cellulaires qui ne révèlent pas, à l'état normal, de différence morphologique sensible.

Il faut considérer également l'action de deux noyaux étudiés sur le contrôle du métabolisme de l'eau. Un besoin hydrique accru des tissus entraîne un appauvrissement marqué du neurosécrétat et même des dégénérescences de ces noyaux, ce qui peut entrer en ligne de compte pour expliquer la sensibilité conférée par le régime hypocalorique déséquilibré. De même l'adénomatose hépatique précancéreuse sous chlorpromazine paraît liée à cette perte du contrôle diencéphalique. Localement,

on sait que la teneur en eau du foie et sa capacité de rétention hydrique sont liées par la teneur du parenchyme en œstrogènes. Ce même parenchyme où se fait la détoxication de la chlorpromazine inactive les œstrogènes dans les mêmes cellules, ce qui explique que la castration protège le foie des femelles des actions toxiques. Cette manière de voir expliquerait la composante périphérique de la cancérisation hépatique variable suivant le sexe (Théret) ([4]). Inversement, nous avons décrit chez ces mêmes animaux l'apparition d'une évolution maligne foudroyante des hépatocarcinomes chez des femelles gestantes.

Donc, en première analyse, la suppression de la résistance à la cancérisation peut être le fait d'un « hypothalamus femelle » évoluant vers un type neutre sous l'action de la chorpromazine alors que le décalage persistant entre les deux lots de chaque sexe peut revenir à un facteur périphérique. Ce dernier comprend le trouble hydrique dû à la toxicité cellulaire de la chlorpromazine à laquelle s'ajoute l'intrication prédominante de la détoxication hépatocytaire perturbée des œstrogènes, chez les femelles.

Il faut rappeler ici les effets de l'aurothioglucose, toxique électif de l'hypothalamus. Gray et coll. ([5]), chez la Souris obtenaient 20 % d'hépatomes chez les mâles et aucun chez les femelles. L'aurothioglucose ajouté fit apparaître les tumeurs chez les femelles, le pourcentage augmentant encore chez les femelles castrées. L'ensemble de ces expériences montre que des cas de résistance selon l'espèce à la cancérisation hépatique du sexe femelle voient tomber leur résistance en grande partie par la disparition des caractères « hypothalamus femelle » sous l'action de toxiques centraux, la différence résiduelle étant directement sous commande ostrogénique, ovarienne ou placentaire.

(*) Séance du 28 mai 1962.

([1]) F. BIELCHOWSKI, *Brit. J. Exper. Path.*, 27, 1946, p. 135.

([2]) C. THÉRET, *Rev. Intern. Hépatol.*, 12, n° 1, 1962, p. 82.

([3]) S. H. TUCHMANN-DUPLESSIS, M. GABE et L. MERCIER-PAROT, *Ann. Endocrinol.*, 23, 1962, p. 65.

([4]) C. THÉRET, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 13 janvier 1962.

([5]) *Voir* l'importante bibliographie de A. LACASSAGNE, *Presse médicale*, 69, 1961, p. 2285.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **André Danjon**, l'Académie, en sa séance du 28 mai, a adopté le vœu suivant qui a été transmis aux Pouvoirs publics :

« Considérant l'importance fondamentale des résultats obtenus au cours de « l'Année géophysique internationale lors d'une période de grande activité solaire « et l'intérêt d'une nouvelle étude des relations entre les phénomènes solaires et « terrestres à l'époque du minimum d'activité,

« L'Académie des Sciences appelle l'attention du Gouvernement sur l'organi- « sation dite « Année internationale du Soleil calme »,

« Approuve sans réserve la demande de crédits présentée par le Comité français « en vue d'assurer la pleine exécution de son programme et apporte à ce Comité « son appui total. »

La séance est levée à 16 h 10 m.

L. B.

ERRATUM.

—

(*Comptes rendus* du 7 mai 1962.)

Note présentée le 26 mars 1962, de MM. *Marc-André Rivière* et *André Rivière*, Possibilité d'une expression gaussienne très approchée de la granulométrie de nombreux sédiments :

Page 3397, 9e ligne, *au lieu de m* et N étant la plus petite et la plus grosse dimension, *lire m* et M étant la plus petite et la plus grosse dimension.



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1962.

(*Suite et fin.*)

Grand Larousse encyclopédique en dix volumes. Tomes I à V. Paris, Librairie Larousse, 1962; 5 vol. 27 cm.

Nouvelles études gravimétriques. Deuxième partie. *Recherches sur l'isostasie*, par JEAN LAGRULA. Alger, Publications du Service de la Carte géologique de l'Algérie, nouvelle série, 1960; 1 fasc. 25 cm.

Le césium 137 *en téléthérapie*, par ROBERT AMALRIC, JACQUES-P. VIGNE avec la collaboration de FRANÇOIS SANTAMARIA, GABRIEL ROUX, JEAN-M. SPITALIER et R. PIETRA. Préface de PIERRE DUBOULOZ. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 24 cm.

Euratom. *Catalogue systématique des ouvrages.* Vol. I. *Sciences. Technique.* Vol. II. *Général.* Bruxelles, Bibliothèque centrale, 1961; 2 fasc. 30 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Étude par rayons X de la structure du polyéthylène à l'échelle de* 100, 200 Å, par BELLA BELBEOCH, née GOLDSZTEIN. Thèse. Rapport C. E. A., nº 1 933. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Id. *Contribution à l'étude des influences en spectrographie d'émission sur solution. Application à une méthode générale d'analyses des aciers inoxydables*, par GUY BAUDIN. Thèse. Rapport C. E. A., nº 2 087. Grenoble, Centre d'études nucléaires, 1961; 1 fasc. 27 cm.

The Ciba foundation for the promotion of international co-operation in medical and chemical research. Report for 1961. London, J. and A. Churchill Ltd.; 1 fasc. 21 cm.

Élias Fries och den romantiska biologien, av GUNNAR ERIKSSON. Thèse. Uppsala och Stockholm, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1962; 1 vol. 25,5 cm.

Ostracodes of the Family Beyrichidæ *from the Silurian of Gotland*, av ANDERS MARTINSSON. Thèse, Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

On representation of integers by binary quadratic forms in Algebraic number fields, by STIG CHRISTOFFERSON. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1962; 1 fasc. 23,5 cm.

Acta universitatis upsaliendis. Abstracts of Uppsala. Dissertations in Medicine. 6. *Studies on alkaline phosphatase. Incorporation of phosphate from inorganic phosphate and glucose* 6-*phosphate, and mechanism of action of the enzyme*, by LORENTZ ENGSTRÖM. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1962; 1 fasc. 22,5 cm.

Id. Abstracts of Uppsala Dissertations in Science. 9. *On the application of a* 185 MeV *proton beam to experimental cancer therapy and neurosurgery. Abiophysical study*, by BÖRJE LARSSON. Thèse. 10. *Studies of nuclear structure by electron-gamma directional*

correlation and coincidence measurements, by MOHAMED SAAD AHMED EL-NESR. Thèse. 12. *Some aspects of the growth and enzyme formation of* Escherichia coli, by BENGT V. HOFSTEN. Thèse, Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1962; 3 fasc. 24 cm.

Acta dermato-venereologica. Vol. 42, suppl. 47. *On the* in vitro *metabolism of labeled glucose in normal and psoriatic skin slices*, by C.-G. HERDENSTAM. Thèse. Stockholm, 1962; 1 fasc. 26 cm.

Geometritcheskaia optika (Optique géométrique), par BORIS NIKOLAEVITCH BEGOUNOV. Moscou, 1961; 1 vol. 22 cm.

Razvitie sovetskogo grountovedenija v sviazi s dorojnym i gidrotekhnitcheskim stroitel' stvom (Développement de l'aménagement du sol soviétique en liaison avec la construction des routes et des barrages), par KLARA PETROVNA MEL'NIKOVA. Moscou, 1961; 1 vol. 22 cm.

Sbornik troudov geologitcheskogo fakul'teta moskovskogo Universitete. K XXI *Sessii mejdounarodnogo geologitcheskogo Kongressa* (Recueil des travaux de la faculté de géologie de l'Université de Moscou, pour la XXIe session du Congrès géologique international). Moscou, 1961; 1 vol. 22 cm.

Geokhimija landchaftov i poiski poleznykh iskopaemykh na ioujnom ourale (Géochimie de la région et recherches des fossiles utiles dans le Sud de l'Oural), par MARIA A. GLAZOVSKAIA, ALEKSANDRA A. MAKOUNINA, IRINA A. PAVLENKO, MARGARITA G. BOJKO, IRINA P. GAVRILOVA. Moscou, 1961; 1 vol. 26,5 cm.

Teorija elektromagnitnykhvoln (Théorie des ondes électro-magnétiques), par ALEKSANDR A. SEMENOV. Moscou, 1962; 1 vol. 22 cm.

Noulevaja dinamitcheskaja poverkhnost' mirovago okeana (Surface dynamique lévogyre de l'Océan pacifique), par OLEG I. MAMAEV. Moscou, 1962; 1 vol. 22 cm.

Geofizitcheskie metody issledovanii (Méthode géophysique d'exploration), par ALEKSANDR A. OGIL'VI. Moscou, 1962; 1 vol. 22 cm.

Geokhimitcheskie zakonomernoste formirovanja mestorojdeniĭ kaliĭnykh soleĭ (Régularité géochimique de la formation des gisements de sels de potasse), par MIKHAIL G. VALJACHKO. Moscou, 1962; 1 vol. 22 cm.

Vvedenie V Kours radiolokatsionnoĭ apparatour' (Introduction au cours d'appareillage de radiolocalisation), par VLADILEN G. GRIGOR'JANZ. Moscou, 1962; 1 vol. 21,5 cm.

Sbornik stateĭ po voprosam gidrogeologii i injenernoĭ geologii (Recueil d'articles sur des questions d'hydrogéologie et géologie). Moscou, Université, 1962; 1 vol. 22 cm.

Étude analytique de l'épidémiologie du scolyte des graines de café, Stephanoderes Hampei *Ferr., en Côte d'Ivoire,* door J. H. G. TICHELER. Thèse. Wageningen, H. Veenman and Zonen, 1961; 1 fasc. 24,5 cm.

Topographic lunar maps : 1 : 2.500 000e. *Mare nectaris-Mare imbrium. Gradient tint printing. Pictorial relief printing.* Édition 1-A. M. S.; 3 planches, 103 × 131,5 cm.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1962.

Dextran gels and their applications in gel filtration, by PER FLODIN. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Acta universitatis Upsaliensis. Studia Graeca Upsaliensia 2. *Stephanites und*

Ichnelates. Ueberlieferungsgeschichte und Text, by LARS-OLOF SJÖBERG. Thèse. Stockholm, Göteborg, Uppsala, Almqvist and Wiksells, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Académie des sciences de Biélorussie. Institut de physique. *Tablitsy raspredelenia energii i fotonov v spektre ravnovesnogo izloutchenia* (Tables de répartition de l'énergie et des photons dans le spectre de l'émission de masse égale), par P. A. APANASEVITCH et V. S. AÏZENCHTADT. Minsk, 1961; 1 vol. 26 cm.

Institut d'astronomie théorique de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Pokrytija zvezd lounoiou vidimye v Abastoumani, Irkoutske, Kazani, Kieve, Kitabe, Leningrade, L'vove, Moskve, Odesse, Rige, Stalinabade, Tachkente, Tomske, Khar'Kove, v 1962-1963 gg.* (Occultation des étoiles par la lune visible à .... en 1962 et 1963). Moscou, 1961; 1 fasc. 26 cm.

Conseil astronomique de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Bibliografia spektral'nodvoïnykh zvezd* (Bibliographie des étoiles doubles), par S. N. KORYTNIKOV, M. I. LAVROV et D. JA. MARTYNOV. Moscou, 1961; 1 fasc. 28,5 cm.

Académie des sciences de Biélorussie. Institut physicochimique. *Osnovy novykh spasobov metalloobrabotki* (Bases de la nouvelle méthode du traitement des métaux), par EVMENII GRIGOR'EVITCH KONAVALOV. Minsk, 1961; 1 vol. 22,5 cm.

Académie des sciences du Kazakstan. Institut des sciences géologiques. *Tourmalinovye formatsii severo-vostoka tsentral'nogo Kazakhstana* (Formation de tourmaline dans le Nord-Ouest du Kazakstan central), par AÏTMOUKHAMED A. ABDOULIN. Alma-Ata, 1961; 1 fasc. 26 cm.

Id. Institut de recherches scientifiques des mines métallifères de l'Altaï. *Roudnye formatsii roudnogo Altaia* (Formation de minerai dans l'Altaï minier), par PETR F. IVANKIN, PAVEL V. INCHIN, VALENTIN ST. KOUZEBNYÏ. Alma-Ata, 1961; 1 vol. 27 cm.

Id. Institut de botanique. *Biologija anabazisa bezlistnogo anabasis aphylla L.* (Biologie de l'anabasis sans feuille « anabasis aphylla L »), par LOUKBAN K. KLYCHEV. Alma-Ata, 1961; 1 vol. 27 cm.

Id. Institut d'exploration scientifique des mines métallifères de l'Altaï. *Metodika izoutchenija redkikh rassejannykh elementov v polimetallitscheskikh roudakh* (Méthodes d'étude des éléments rares dispersés de minerais polymétalliques), par ANATOLIÏ NIKITOVITCH LITVINOVITCH. Alma-Ata, 1961; 1 fasc. 20 cm.

Id. Institut des sciences géologiques. *Metodika sostavlenijokart prognozov i obzor artezianskikh basseinov Kazakhstana* (Méthode d'établissement de projets de cartes et aperçu des bassins artésiens du Kazakstan), par OUFA MENDBAEVITCH AKHMEDSAFIN. *Migratsija izotopov ourana radija i torija i interpretatsiga radisaktivnykh anomalii* (Migration des isotopes d'uranium, de radium et de thorium et interprétation des anomalies de radioactivité), par NIKOLAÏ G. SYROMJATNIKOV. Alma-Ata, 1961; 2 fasc. 20 cm.

Id. *Geologija Kodjantchadskoï grouppy mednykh mestorojdenii (Central'nyï Kazakhstan)* (Géologie des gisements de cuivre dans le groupe du Kodjantchad), par SERGEÏ M. BANDALETOV. Alma-Ata, 1961; 1 fasc. 20 cm.

Id. *Soprotivlenie deformirovanijou tjajelykh Tsvetnykh splavov* (Résistance à la déformation des alliages lourds), par IOURII PETROVITCH MIRONENKO, ALEKSANDR A. PRESNIAKOV. Alma-Ata, 1962; 1 fasc. 20 cm.

Id. Institut de botanique. *Vlijanie Oudobrenii naris i ratsional'noe ikh primenenie* (Influence des fertilisations sur le riz et leur interprétation rationnelle), par LIDIA GEORGIEVNA KRAPIVENKO. Alma-Ata, 1962; 1 fasc. 20 cm.

Id. Institut des sciences géologiques. *Mineralogia skarnovo-barito-polimetallitcheskogo mestorajdenia karagaïly.* Tom I. *Gipogennaia mineralizatsia* (Minéralogie du gisement baryte et polymétallique de Karazaily), par MARINA K. IANOULOVA. Alma-Ata, 1962; 1 vol. 27 cm.

Fuel elements for power reactors. London, United Kingdom atomic energy authority, 1962; 1 fasc. 21 cm.

Hommage national à Jean Perrin, plaquette éditée par le Centre national de la Recherche scientifique, 1962; 1 fasc. 23 cm.

Colloque sur les médecins et naturalistes de l'école de Montpellier. Extrait des *Comptes rendus du 86e Congrès des Sociétés savantes*, Montpellier 1961. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 fasc. 25,5 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

Mémorial des sciences mathématiques. Fasc. 151. *Fonctions abéliennes et fonctions thêta de deux variables*, par C. ÉMILE TRAYNARD, d'après un cours de PAUL PAINLEVÉ. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Institut international du froid. Commission 4. Wageningen (Pays-Bas), 23-26 mai 1961. *Entreposage frigorifique des fruits et légumes.* Colloque organisé par l'Institut de recherches sur l'entreposage et la transformation des produits horticoles à l'occasion de son 25e anniversaire. Louvain, Imprimerie Ceuterick, s. d.; 1 vol. 24,5 cm

Napoléon III et la paysannerie française, par GEORGES KUHNHOLTZ-LORDAT. Monte-Carlo, Éditions Regain, 1962; 1 vol. 19 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut d'histoire naturelle et technique. *Iz istorii frantsouzskoï nauki* (De l'histoire des sciences françaises). *Sbornik stateii* (Recueil d'articles). Moscou, 1960; 1 vol. 20,5 cm.

Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă, de A. CĂLUSARU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Lucrarile consfatuirii de geometrie si topologie. Iasi, 2-5 junie 1958. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24 cm.

Rinichiul de soc, de THEODOR BURGHELE, ERWIN W. RUGENDORFF. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Amplidina, de A. MORARU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24 cm.

Regiunea toroiaga-baia-borsa. Studiu geologic, petrografic, mineralogic si geochimic, de AMALIA SZÖKE si LIVIA STECLACI. Bucuresti, Editura Academiei repùblicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Virsta unor masive de sare din R. P. R. de T. IORGULESCU, N. I. NICULESCU, MARIA PENES. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24 cm.

Nevroza astenica, de A. KREINDLER. Bucuresti, Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 13 JUIN 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur ALBERT PORTEVIN (1880-1962),
par M. **GEORGES CHAUDRON** (*).

Nous avons éprouvé une grande peine en apprenant la disparition de notre confrère **ALBERT PORTEVIN**. Il est décédé le 12 avril dernier dans la station thermale d'Abano en Italie, où il était en villégiature depuis quelques jours. Abano est assez proche de la ville universitaire de Ferrare où il avait reçu, il y a quelques années, beaucoup d'honneurs et où il comptait des amis sincères et des admirateurs. C'est de Ferrare que nous sont parvenus les premiers témoignages de condoléances et de sympathie.

Le nom d'Albert Portevin était familier aux métallurgistes du monde entier. Son charme, son humour, sa simplicité l'avaient fait universellement aimer et admirer. Dans tous les pays, il avait obtenu les plus grandes récompenses et partout on vantait le savant de grande culture, mais également le professeur qui inspirait à ses élèves l'ordre, la clarté, la précision des termes, et qui symbolisait au mieux le grand intellectuel français.

Albert Portevin était né à Paris le 1er novembre 1880. Ancien élève de l'École Centrale des Arts et Manufactures, il fut nommé professeur à cette École en 1925. Il enseigna également à l'École Supérieure de Fonderie et à l'École Supérieure de Soudure. Rédacteur en chef de la *Revue de Métallurgie* en 1907, il fut, avec Henry Le Chatelier et Léon Guillet, l'un des principaux artisans du grand succès de cette revue.

En 1942, Albert Portevin fut élu à l'Académie des Sciences, dans la Section des Applications de la science à l'industrie, où il succéda à l'ingénieur Laubeuf. Il fut élu à l'unanimité, ce qui est très rare dans notre Compagnie. Le rapport de présentation avait été rédigé par Léon Guillet et il concluait en ces termes : « Albert Portevin est tout à fait désigné, par ses travaux personnels, par son influence pédagogique et sa très juste

réputation, pour occuper une place dans notre Académie ». D'ailleurs, Henry Le Chatelier, dans le rapport qu'il présenta la première fois qu'Albert Portevin fût candidat, c'est-à-dire en 1932, disait très justement que « son activité répondait directement aux buts visés par l'Académie lors de la création de cette section des Applications ».

Albert Portevin eut dès le début de sa carrière de nombreux contacts avec les métallurgistes de son époque, et en particulier avec Osmond. Il venait assez souvent, en visiteur, au laboratoire Le Chatelier à la Sorbonne. Il éprouvait pour ce maître une grande admiration. Mais je pense que son orientation vers la structure des métaux résulta en grande partie de son étude approfondie de l'œuvre de Tammann et tout spécialement de celle des diagrammes d'équilibre établis par le savant allemand; il fit connaître cette œuvre en France par de nombreuses mises au point qui ont été publiées dans la *Revue de Métallurgie*.

En effet, l'ensemble des travaux d'Albert Portevin porte sur la connaissance de la structure des métaux et alliages, en vue de leurs utilisations. On peut constater que deux grands problèmes dominent ses recherches : celui des aciers inoxydables, et celui de la trempe des aciers. Dans les deux cas, il s'est efforcé de déterminer les traitements thermiques qui permettent d'obtenir les résultats les plus favorables. L'importance qu'il a toujours donnée à cette notion de structure lui a valu, je le pense, ses plus grands succès, et par suite, sa renommée universelle.

Albert Portevin fut l'un des grands pionniers de la découverte des aciers inoxydables au cours des vingt premières années de ce siècle. Ces aciers constituent l'un des matériaux les plus essentiels de l'industrie chimique; mais de plus, ils ont des applications chaque jour plus importantes dans tous les domaines de la technique moderne.

Le grand métallographe français Osmond, étudiant les aciers au chrome qui avaient été préparés par Sir Robert Hadfield, un métallurgiste anglais célèbre, avait signalé, au début du siècle, la difficulté d'attaque des alliages à 9 % de chrome. Léon Guillet, dès 1904, avait étudié systématiquement les aciers au chrome. Mais ces alliages, par suite de leur structure martensitique, étaient fragiles et il était donc impossible de les usiner.

En 1909, dans son Mémoire pour la Fondation Carnegie, Albert Portevin indiqua que ces aciers peuvent être adoucis par recuit après refroidissement lent, même s'ils renferment de 13 à 17 % de chrome. L'un des grands mérites d'Albert Portevin fut donc de concevoir l'instabilité de la structure martensitique et d'inventer le traitement thermique convenable pour leur utilisation.

Albert Portevin ne cessa de travailler au grand problème de la résistance chimique, il a énoncé les principes généraux qui permettent la passivité des métaux et alliages, et en particulier la règle d'homogénéité et celle de la concentration limite.

Tout au long de sa carrière, Albert Portevin a étudié le phénomène de la trempe des aciers. Aucune transformation dans l'état solide n'a une aussi grande importance industrielle que celles qui s'effectuent dans les aciers au cours de ce traitement thermique.

Entre 1916 et 1922, Albert Portevin a montré la discontinuité des phénomènes de trempe en fonction de la vitesse de refroidissement. Il a mis en évidence plusieurs vitesses critiques de trempe qui caractérisent les différentes étapes de la décomposition ou de la transformation de l'austénite. Mais, de plus il généralisa ces notions de valeur critique à plusieurs facteurs de la trempe.

Dans une deuxième période, qui se situe à peu près de 1922 à 1937, Albert Portevin a étudié la décomposition de l'austénite par revenu. L'austénite est obtenue par hypertrempe (notion qu'il a introduite). L'évolution de l'état hors d'équilibre est étudiée par différentes méthodes et en particulier par la dilatométrie, en collaboration avec son ami Pierre Chevenard.

Dans ses études sur la trempe, Albert Portevin n'a pas envisagé uniquement la décomposition de l'austénite sous ses différents aspects, mais également toutes les conséquences pratiques qui accompagnent ces phénomènes, c'est-à-dire les déformations, les tensions internes, et l'apparition des défauts.

L'importance de cet ensemble de travaux a été reconnue par tous ceux qui se sont préoccupés de rendre complètement automatiques les opérations de trempe. Les conséquences ont été un élément fondamental dans la possibilité d'accroître la production dans les industries mécaniques. Le rôle d'Albert Portevin a été reconnu aux États-Unis et le célèbre métallurgiste Bain, inventeur lui-même de la trempe étagée, qui lui a rendu hommage en le désignant comme le précurseur de la technique moderne du traitement des aciers.

Jusqu'à une époque récente, aucune règle générale n'avait été formulée pour la fusion des alliages, qui est la première opération fondamentale de la fonderie. Tout au plus, on pouvait trouver dans les traités de fonderie quelques recommandations partielles et empiriques. Albert Portevin et ses élèves ont effectué les premiers des études importantes sur la coulabilité, qui ont conduit à la connaissance de ses facteurs et de ses lois.

Dans le domaine de la soudure, Albert Portevin et ses élèves apportent des travaux précis d'une très grande importance. Ici encore, les idées générales du maître permettent de grandes simplifications dans les conceptions de la recherche. Il s'agit, pour Albert Portevin, de la transposition dans un nouveau domaine, d'assez petites dimensions, de la plupart des conceptions métallurgiques de traitement thermique et de fonderie. Il a même créé avec Pierre Chevenard des nouvelles méthodes d'essais, en particulier je citerai la création de micromachines qui permettent l'exploration micromécanique des soudures.

Albert Portevin est reconnu unanimement comme ayant rénové l'enseignement des industries de la fonderie et de la soudure, en leur donnant le caractère scientifique qui leur manquait et d'où il est résulté des conséquences industrielles importantes. D'autre part, il s'est attaché également à l'étude du rôle de certaines impuretés et de leur répartition dans les lingots. Ses recherches sur les inclusions des aciers sont intimement liées à la mise au point de nouveaux procédés d'épuration des aciers qui furent créés avant la guerre par la Société d'Ugine et par notre confrère René Perrin.

Albert Portevin fut également un merveilleux ambassadeur de la science française. Pendant plus de 30 ans, il fut le conférencier appelé dans tous les pays d'Europe où il comptait de nombreux élèves et amis. Nous sommes encore un certain nombre à nous souvenir des colloques et congrès de chimie ou de métallurgie d'avant-guerre, qui avaient lieu en Angleterre, en Belgique, en Pologne ou en Tchécoslovaquie, et où l'annonce d'une conférence ou d'une communication de Portevin assurait à l'avance le grand succès de la réunion. Les étrangers admiraient la clarté de ses exposés, l'élégance de sa langue, la valeur de sa terminologie.

Les idées d'Albert Portevin sur la recherche sont exposées dans de nombreuses conférences. Je pense en particulier qu'il peut être utile de relire et de méditer certaines pages qu'il a écrites sur le rôle de l'imagination dans la recherche scientifique, ainsi que sur l'intérêt des méthodes de transposition.

L'action de notre confrère se trouve prolongée non seulement par ses nombreuses publications, mais également par celle de ses collaborateurs et de ses élèves dont certains ont acquis une grande notoriété. Il a formé, en effet, de nombreux disciples français et étrangers auxquels il manifestait souvent sa grande amitié. Leur émotion à tous a été très grande lorsqu'ils ont appris la disparition de leur maître.

Ses amis de France et de l'étranger, ses élèves et ses disciples conserveront le souvenir du grand savant et du professeur prestigieux que fut Albert Portevin. Notre Compagnie adresse à Mme Portevin et à ses enfants l'expression de ses sentiments de très sincères condoléances.

(*) Séance du 4 juin 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis Hackspill** présente à l'Académie le tome I d'un traité de *Chimie industrielle* (1) dont il a écrit la *Préface* et dont M. Henri Guérin, professeur à la Faculté des sciences de Paris, est l'auteur. Cet Ouvrage fait partie de la collection *Euclide*.

M. **Gaston Giraud** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *L'École de Médecine de Montpellier à travers les âges*, dont il est l'auteur.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Louis de Broglie** : Traité de physique théorique et de physique mathématique. XIV. *Structure électronique des molécules. Molécules diatomiques, petites molécules, hydrocarbures saturés, molécules conjuguées, molécules d'intérêt biochimique*, par Raymond Daudel;

par M. **Robert Courrier** : *Le Portugal hydrominéral*, par Luiz de Menezes Correa Acciaiuoli. Volume II.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *L'œuvre de l'Abbé Henri Breuil* (1877-1961), par M. Raymond Lantier.

2° Office of naval research. Department of the navy (Washington). *Animals and man in space. A chronology and annotated bibliography through the year* 1960, par Dietrich E. Beischer and Alfred R. Fregly.

3° Chimie et Industrie. *Conférence internationale des arts chimiques*, 25 *avril*-4 *mai* 1962.

COMMISSIONS.

A l'unanimité des suffrages, MM. **André Danjon**, **Louis Leprince-Ringuet** et **Roger Brard** pour la Division des sciences mathématiques et physiques, **Marcel Delépine**, **Pierre Lépine** et **Robert Debré** pour la Division des sciences chimiques et naturelles, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de savants susceptibles d'être élus Associés étrangers pour chacune des places vacantes par la mort de Sir *Harold Spencer Jones* et M. *Jules Bordet*.

(1) Paris, Presses universitaires de France.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le développement morphologique de l'oxydation (par l'air et l'anhydride carbonique) du graphite pyrolytique.* Note (*) de MM. **François-Michel Lang, Pierre Magnier, Claude Sella** et **Jean-Jacques Trillat.**

La corrosion, dans l'air à 600°C ou dans l'anhydride carbonique à 800°C (ces gaz étant purifiés et secs), du graphite pyrolytique traité préalablement au-dessus de 3 000°C semble progresser plus rapidement sur les champs que sur les bases. Cependant les vitesses spécifiques d'oxydation sont les mêmes que celles obtenues pour de nombreux carbones purifiés d'origines très diverses. La différence apparente de vitesse est due à la rugosité nettement plus élevée des champs. L'observation au microscope électronique montre que l'oxydation se produit sur toute la surface du graphite en prenant naissance sur de nombreuses distorsions cristallines semblant distribuées à une distance moyenne de l'ordre du micron.

Nos travaux antérieurs [(1), (2)] conduits sur des échantillons très variés de carbone traités à des températures élevées (entre 3 000 et 3 500°C) nous ont montré qu'on trouve toujours un rapport constant entre la réactivité (exprimée par exemple en perte de poids par gramme et par heure) et la surface développée du solide, déterminée par la technique B. E. T. (vitesse spécifique). Il convient, évidemment, de se placer dans des conditions expérimentales telles que la combustion puisse se poursuivre dans tous les pores (c'est-à-dire en régime chimique); il est nécessaire, d'autre part, que les gaz oxydants (air ou CO_2) soient propres et secs. Il suffit de très faibles quantités d'impuretés de l'ordre de quelques 10^{-6} pour modifier sensiblement la valeur de la vitesse spécifique.

En appliquant les mêmes techniques au graphite pyrolytique (parallélépipèdes $25 \times 25 \times 8$ mm), nous avons obtenu des vitesses spécifiques tout à fait comparables à celles qu'avaient données les autres carbones purifiés. Cependant la corrosion apparente semble bien être beaucoup plus rapide sur les champs (V_c) que sur les bases (V_b) qui contiennent les plans (0001). Nous avons déterminé au cathétomètre de haute précision

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Aspect du champ d'un cristal de graphite pyrolytique examiné au microscope optique après métallisation à l'aluminium.

Fig. 2. — Structure lamellaire observée sur une cassure de graphite pyrolytique faite perpendiculairement aux plans (0001).

Fig. 3. — Aspect rugueux et irrégulier d'un champ scié.

Fig. 4. — Aspect de l'échantillon de la figure 3 après oxydation.

PLANCHE I.

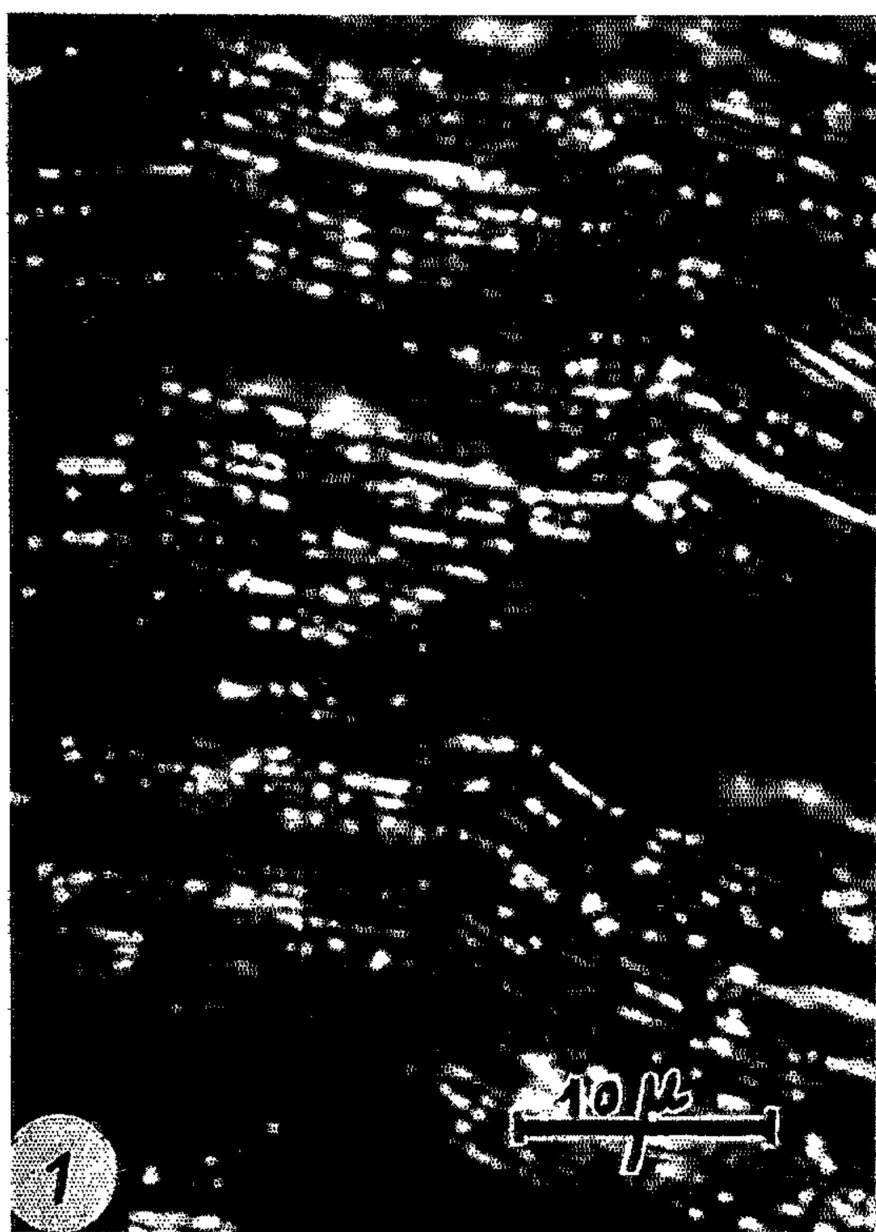
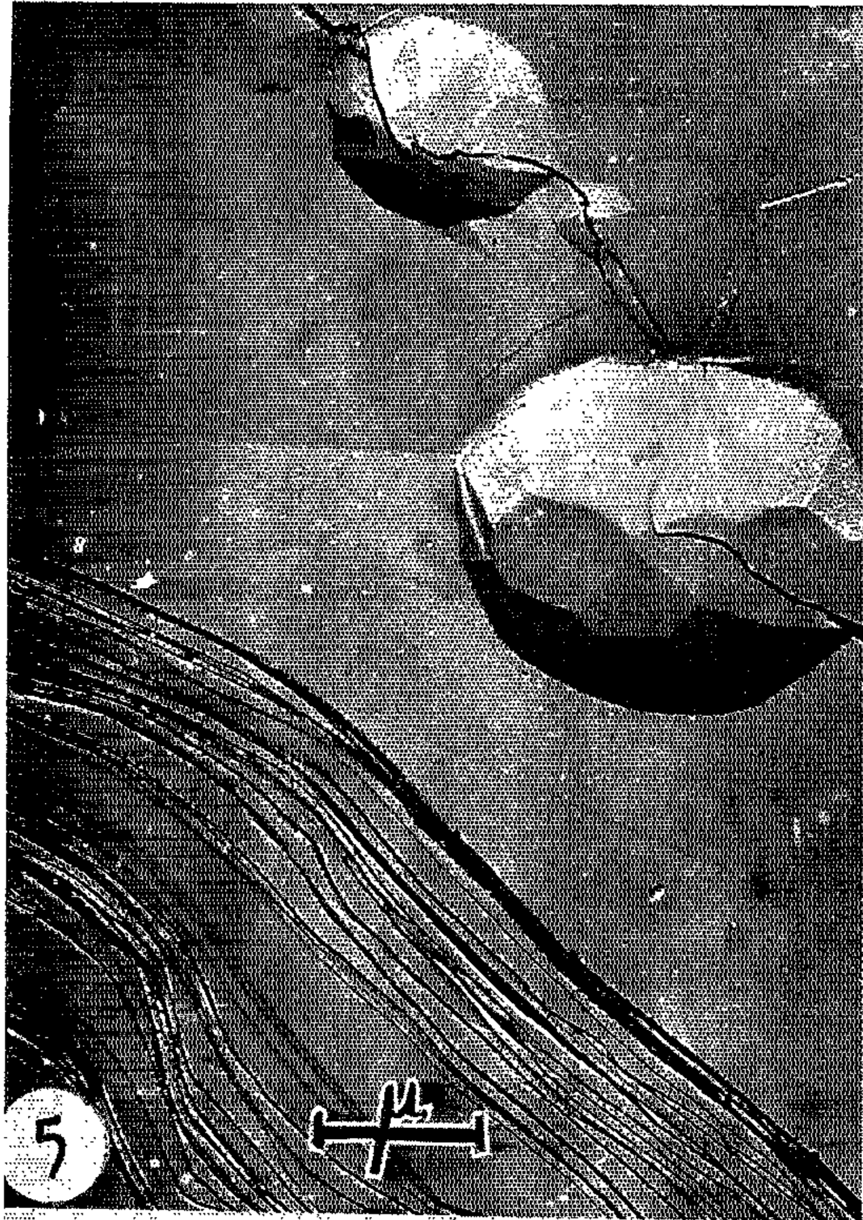








PLANCHE II.





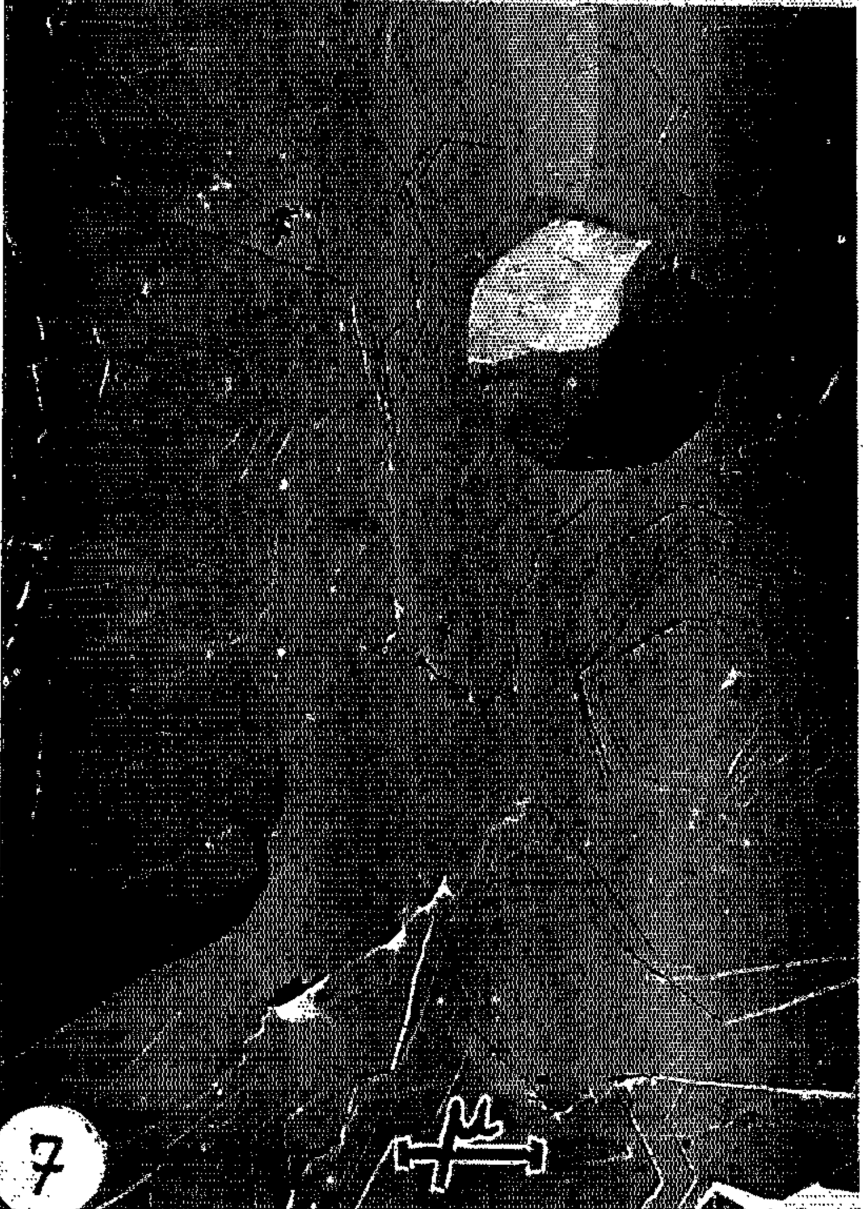




Fig. 5. — Aspect d'une surface de clivage de graphite pyrolytique. (Noter les marches de clivage et les polyèdres caractéristiques.)

Fig. 6. — Figures d'attaque observées sur une surface de clivage (0001) de graphite pyrolytique oxydée à l'air à 620°.

Fig. 7 et 8. — Figures de corrosion hexagonales observées sur une face de clivage (0001) oxydée à 825° par CO_2.

des vitesses d'oxydation (air : 620°C) des différentes faces et avons en effet trouvé que le front d'oxydation progressait quatre à cinq fois plus vite suivant les champs que suivant les bases, bien que sur ces faces la corrosion ne soit pas du tout négligeable, contrairement à ce qui a été parfois admis dans la littérature.

La détermination des facteurs de rugosité propres aux champs (R_c) et aux bases (R_b) a été obtenue indirectement par la mesure de la surface B. E. T. au xénon d'un échantillon donné, puis de l'ensemble de ses fragments obtenus par clivage. Ces mesures ont donné un rapport (R_c/R_b voisin du rapport V_c/V_b). C'est donc la *différence de rugosité et non la différence de nature du carbone* qui est la cause principale de la différence de vitesse de corrosion. La rugosité qui préexiste avant oxydation reste importante au cours de celle-ci, ainsi qu'on peut le constater par microscopie optique des champs recouverts au préalable d'aluminium par vaporisation (*fig.* 1); ce procédé présente l'avantage de ne pas altérer l'état primitif de l'échantillon lorsqu'on travaille à sec. On peut ainsi distinguer une série de feuillets parallèles aux faces (0001). Nous avons retrouvé cet aspect sur la tranche de cristaux naturels de graphite, au moyen du contraste de phase.

La microscopie électronique a pleinement confirmé ces observations : Les examens sont faits par la méthode de double empreinte (acétylcellulose, carbone, platine). Cette technique est toutefois assez délicate pour l'examen des champs et peut conduire, dans ce cas, à de nombreux artéfacts (feuillets couchés ou partiellement déchirés). Après cassure, la surface d'un champ montre (*fig.* 2) une structure formée de feuillets assez réguliers d'épaisseur comprise entre 50 et 500 Å. Dans le cas d'un champ scié, la surface est plus irrégulière (*fig.* 3). Après oxydation, on retrouve le même aspect lamellaire (*fig.* 4); la rugosité restant importante.

Par contre, l'examen des bases, beaucoup plus facile, s'est montré très intéressant. Avant oxydation, les surfaces de clivage présentent l'aspect de la figure 5; on distingue des surfaces planes, des marches de clivage et des polyèdres caractéristiques du graphite pyrolytique, ces polyèdres étant formées de facettes planes. Nous avons observé, après oxydation, à quelques pour-cent d'usure par l'air à 600°C ou l'anhydride carbonique à 800°C, une succession de piqûres hexagonales d'oxydation. La figure 6 provient de corrosion par l'air, les figures 7 et 8 de corrosion par CO_2 à un degré d'usure comparable. Nous pensons que le changement d'aspect découle de la différence de vitesse notable de l'oxydation plutôt que de

la nature différente du gaz employé. Les centres de ces hexagones sont, en général, distants de 0,5 à 5 μ, et il semble qu'il se produit une génération continue de ces figures de corrosion. Des comparaisons avec des photographies publiées par d'autres auteurs [(3), (4)] au cours d'études microscopiques de cristaux de graphite naturel, permettent de retrouver d'importantes analogies avec nos clichés. Ces piqûres présentent, en fait, une infrastructure; elles se composent d'une succession d'hexagones, ayant sensiblement un même centre de symétrie et ne présentant pas de structure en spirale. L'épaisseur des marches variant avec les conditions d'oxydation paraît comprise entre 50 Å (limite de résolution de la méthode d'observation) et 1 000 Å. Comme J. M. Thomas (4), nous avons observé dans une même piqûre des changements d'orientation des côtés des hexagones durant la combustion. De nombreuses figures de corrosion sont alignées.

Ces observations, par la méthode des répliques, font supposer que les piqûres de corrosion prennent naissance sur des défauts cristallins, mais ne permettent pas d'en identifier la nature. Pour préciser ce point important, nous avons examiné des lames minces. Les résultats seront présentés dans une prochaine Note. Cette dernière étude a permis de constater, d'une façon systématique, la naissance de centres d'oxydation au niveau de distorsions cristallines (intersection des dislocations, point d'émergence des dislocations sur les joints de grains, etc).

Le nombre des piqûres est proportionnel au nombre des dislocations qui sont voisines de la surface. La distribution de ces dislocations est liée aux conditions de cristallisation du graphite [P. Delavignette et S. Amelinckx (5)]. Les piqûres deviennent rapidement des trous hexagonaux dont le développement latéral s'effectue selon le processus décrit par Hennig (3) et complété par Thomas (4).

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) F. M. Lang, P. Magnier et S. May, *5th conference on Carbon*, U. S. A., 1961, (sous presse).

(2) F. M. Lang, *Faraday Society*, mars 1962, (doit être prochainement publié).

(3) G. R. Hennig, *J. Chim. Phys.*, 58, nº 1, 1961, Communication privée, 1962.

(4) J. M. Thomas, U. S./U.K. Conférence a Harwell, 3 april 1962. (*Nature*, 193, 1962, p. 838).

(5) P. Delavignette et S. Amelynckx, *J. Nuclear Materiels*, 5, nº 1, 1962, p. 17.

(*Section de Cinétique chimique appliquée, C.E.A., Saclay* et *Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S., Bellevue.*)

GÉOLOGIE. — *Vue d'ensemble et données nouvelles sur l'Aptien à Madagascar.* Note (*) de M. **Maurice Collignon.**

L'Aptien existe à Madagascar en de nombreux points, malheureusement discontinus et isolés les uns des autres.

Du Sud au Nord on le connaît :

1. *Au Sud de l'Onilahy*, au pied Est de la Colline du Vohimaranitra (Betioky) sur une centaine de mètres de longueur et sur une épaisseur très faible, de quelques décimètres tout au plus : ce sont des grès grossiers, verdâtres, relativement friables, en contact à leur base, par faille, avec le Callovien, et surmontés de quelques mètres de couches albiennes à *Douvilleiceras*, *Lyelliceras*, *Pervinquieria* (Albien condensé). Les fossiles aptiens ont une gangue et une couleur foncée qui tranchent avec le rouge des fossiles albiens.

Cette couche aptienne m'a fourni, entre autres : *Pictetia depressa* Pict. et Camp., *Valdedorsella akuschaensis* Anth. var. *madagascariensis* Coll., *Epicheloniceras Tschernischewi* Sinz., var. *vohimaranitraensis* Coll., *Tropæum Caseyi* Coll.

2. *Entre l'Onilahy et le Mangoky*, l'Aptien existe sous forme d'une bande discontinue, mais aux affleurements très nombreux (Collines Vohipaly, Chute du Mido, Soarana, région de Beraketa-sur-Sakondry, Besavoa, Nord de l'Analavelona) : ce sont des grès durs et grossiers, à gros grains de quartz, épais de quelques mètres seulement, et qui dessinent dans le paysage une petite côte abrupte tout à fait remarquable. Ils reposent, selon les points, sur divers termes du Jurassique supérieur allant de l'Argovien calcaire au Kimméridgien pélitique, et sont régulièrement surmontés par le Cénomanien avec parfois, à la base, des traces fugitives d'Albien plus ou moins remanié à *Douvilleiceras mamillatum* Schloth.

La faune est très uniforme, mais elle est remarquable par la présence, en grande abondance, de très grands *Australiceras* dont le diamètre atteint fréquemment près de 1 m.

On y trouve encore une foule d'*Acanthoplites*, *Hypacanthoplites*, *Cheloniceras*, *Nolaniceras*, *Diadochoceras*, avec de rares *Phylloceras* et *Argonauticeras*. Les espèces les plus caractéristiques sont *Australiceras Rabenjanaharyi*, Coll., *A. Hirtzi* Coll., *Phylloceras moriezense* Sayn, *Eogaudryceras numidum* Coq., var. *besavoensis* Coll., *Acanthoplites Bigoureti* Seunes, *Cheloniceras Waageni* Anth., et de nombreuses autres espèces parmi lesquelles abondent de très petits *Acanthoplites*, tours internes probables de *A. Bigoureti* Seunes. Il y a aussi des Brachiopodes, des Trigonies, quelques Échinides dont le plus abondant est *Discoides* aff. *decoratus* Desor, et des Bélemnites.

3. *Au Nord du Manambolo* existent deux petits affleurements, l'un au mont Bedoa, l'autre à l'Est d'Antanatanamirafy (Antsalova) : ils sont constitués d'argiles grises ou blanchâtres à fossiles pyriteux. Leur substratum est inconnu. Au mont Bedoa, elles sont recouvertes de Cénomanien. A Antanatanamirafy le gisement est constitué par une légère éminence au-dessus de la plaine, sans couverture. L'épaisseur des couches en ces deux points n'est que de quelques mètres.

La faune est très différente de celle des gisements précédents : elle comporte une majorité de *Phylloceratidæ* (80 % des fossiles) avec *Phylloceras* (*Salfeldiella*) *Guettardi* Rasp., et *P. Moreli* d'Orb., tous deux rares, une grande abondance de *Phyllopachyceras baborense* Coq., et des espèces spéciales où domine *P. Hourcqi* Coll., Le reste de la faune contient de rares exemplaires de *Hemilytoceras Aeolus* d'Orb., *Lytoceras* cf. *strangulatum* d'Orb., *Puzosia* cf. *Matheroni* d'Orb., *Melchiorites Melchioris* Tietze, *Nolaniceras Nolani* Seunes avec différentes variétés, et quelques espèces spéciales, *Valdedorsella Hourcqi* Coll., *Melchiorites antanatanamirafaensis* Coll.

4. *Dans l'Ambongo*, en particulier de part et d'autre de la rivière Ihopy (Mitsinjo-Namakia) :

a. Une petite coupe à 2,500 km Ouest Ambanjabe m'a fourni une très curieuse faunule avec *Valdedorsella getulina* Coq., et de nouveaux *Colombiceras* et *Trochleiceras*, sous les marnes albiennes à grosses Térébratules. Leur substratum est inconnu.

b. Les éboulis du mont Malandiandro laissent apercevoir en un point un lambeau d'argiles à *Aconeceras Nisus* d'Orb., accompagné de *Aconeceras nisoides* Sar., *Sanmartinoceras Trautscholdi* Sinz.

c. Au Nord de Souromaraina (Mitsinjo-Namakia) une coupe levée par G. Kuntz en 1958 a amené la découverte, à 80 m au-dessus de l'Hauterivien supérieur à *Saynella* et *Menuthiocrioceras*, et à 80 m également au-dessous des marnes de l'Albien, d'un niveau épais de 1 m environ renfermant des Ammonites voisines de *Deshayesites* (s.-gen. nov. *Kuntziella*) avec quelques Trigonies (du groupe de *Sphenotrigonia Frommurzei* Rennie) et un *Lytoceras* voisin de *L. belliseptatum* Anth.

d. Plus à l'Est, au-dessus immédiat de l'Hauterivien supérieur à *Saynella* et *Menuthiocrioceras* de Belohasifaka I, l'Aptien est représenté à Belohasifaka II (Marovoay) par des grès très durs et grossiers où pullulent de petites Ammonites, le plus souvent trop mal conservées pour être déterminables, appartenant aux genres *Acanthoplites* et *Hypacanthoplites* avec *Uhligella Toucasi* Jacob.

5. Enfin, au Nord de la Loza (Analalava), H. Besairie a recueilli à l'Andranomena, dans des argiles à gros fossiles ferrugineux, une faune à *Acanthoplites* et *Diadochoceras* que je n'ai pu retrouver [1], et qui existe aussi à Kominjara.

Il est assez délicat de placer ces différents gisements aux divers niveaux de l'Aptien, en particulier dans le cadre des subdivisions définies par R. Casey en 1961 ([2]) qui sont les plus récentes, mais qui, ne s'appliquant qu'à l'Angleterre, doivent être tempérées par celles de M. Breistroffer, plus générales ([3]).

La comparaison des faunes actuellement étudiées dans le détail amène aux conclusions suivantes :

A. L'*Aptien inférieur* — jusqu'ici inconnu à Madagascar — est représenté par le niveau à *Kuntziella* de Souromaraina : il correspond probablement à la partie moyenne des divisions de R. Casey, c'est-à-dire aux *zones à Deshayesites Forbesi* et *D. Deshayesi* : c'est ma *zone à Deshayesites* (*Kuntziella*) *Kuntzi*.

B. *L'Aptien supérieur* paraît comprendre deux subdivisions :

1° les gisements du Vohimaranitra, d'Antanatamirafy, Ambanjabe et du Malandiandro qui représentent ici le *Gargasien*.

La présence de *Epicheloniceras* et de *Tropæum Caseyi* Coll., voisin de *T. Bowerbanki* J. de C. Sow., me fait placer le gisement du Vohimaranitra dans le *Gargasien inférieur* malgré la présence de *Pictetia depressa* Pict. et Camp. (*sous-zone à Epicheloniceras Tschernischewi*).

Et les autres gisements à *Valdedorsella getulina* Coq., divers *Aconeceras*, *Melchiorites* et *Nolaniceras* se placent alors dans le *Gargasien Supérieur* (*sous-zone à Aconeceras Nisus et Melchiorites Melchioris*).

Il est cependant hors de doute qu'ils doivent s'échelonner dans le temps : mais cet échelonnement est, pour le moment, impossible à préciser.

2° Quant aux gisements des grès très durs échelonnés du Mido jusqu'au pied nord de l'Analavelona d'une part, et d'autres grès très durs, mais différents, de la région de Belohasifaka, ils correspondent évidemment au *Clansayésien* en raison de leur abondance en *Acanthoplites* et *Hypacanthoplites* (*zone à Acanthoplites Bigoureti*).

Mais il faut noter qu'*Australiceras* n'existe pas dans les gisements de Belohasifaka : il y a là aussi deux niveaux dont la superposition ne peut être précisée actuellement.

3° Enfin l'Andranomena est rapporté aussi au *Clansayésien*.

Cette classification ne peut être que provisoire, car les niveaux stratigraphiques, subordonnés ou superposés, quand ils existent, sont différents suivant les gisements. Elle est donc purement paléontologique et établie seulement par comparaison avec les résultats auxquels sont parvenus M. Breistroffer et R. Casey.

L'évidence de lacunes très importantes intéressant tous les niveaux stratigraphiques, amenant la superposition de niveaux d'âges très différents et ne mettant jamais en contact deux niveaux aptiens successifs, ne permet pas, pour le moment, de définir avec plus de précision l'Aptien à Madagascar.

Les affinités de l'Aptien malgache s'étendent surtout aux dépôts qui bordent la Tethys au Nord (Europe occidentale et Caucase) et moins nettement au Sud (Algérie, Tunisie). Des rapports certains avec l'Inde, le Japon, et plus généralement avec le pourtour circumpacifique, si abondants et si nets au Crétacé supérieur, sont actuellement exclus, sauf, en ce qui concerne l'Australie avec le genre *Australiceras*.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) H. BESAIRIE et M. BREISTROFFER, *Recherches géologiques à Madagascar : 1re suite*, 1936, p. 149-153.

(2) R. CASEY, *The stratigraphical Palaeontology of the Lower Greensand*, 1961.

(3) M. BREISTROFFER, *Sur les zones d'Ammonites dans l'Albien de France et d'Angleterre*, 1947.

(Service Géologique de Madagascar.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur le groupe des classes d'homotopie des applications d'un espace dans un groupe topologique.* Note (*) de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Jean Leray.

Étant donné un ensemble simplicial (resp. espace topologique) X et un groupe simplicial (resp. topologique) G, on sait que les classes d'homotopie des applications simpliciales (resp. continues) de X dans G

$$\pi(X, G) = [X, G]$$

forment un groupe (en général non commutatif). On va introduire ici une relation entre ce groupe et la cohomologie de X à coefficient dans les groupes homotopie de G en établissant une suite spectrale dont l'aboutissement est le groupe gradué associé à une filtration convenable de [X, G] par des sous-groupes invariants. Ceci nous permet de retrouver, d'après la périodicité de Bott ([2]), la suite spectrale d'Atiyah-Hirzebruch ([1]) en prenant les groupes classiques U (∞), SO (∞), etc. à la place de G.

En effet, remarquons d'abord qu'on peut généraliser la construction d'une suite spectrale donnée par Cartan-Eilenberg ([3]) dans le cas où :

1° les groupes $H(F^p A)$ ne sont pas nécessairement commutatifs [pour les notations, *voir* ([3])];

2° les suites exactes associés à $p > q > r$ sont limites.

Alors, en appliquant cette remarque à la suite exacte d'homotopie de l'espace fibré

$$\mathrm{Hom}(X, G_{(r)}^{(p)}) \to \mathrm{Hom}(X, G_{(r)}^{(q)}),$$

où $G_{(q)}^{(p)}$ est le q^ième^ complexe d'Eilenberg du $p^{\text{ième}}$ système de Postikov ([4]) de G, on obtient :

Théorème. — *Étant donné un ensemble simplicial* X *et un groupe simplicial* G, *il existe une suite spectrale* $E_{p,q}^r$ *de groupes abéliens, aboutissant au groupe gradué associé du groupe* [X, G] *des classes d'homotopie des applications de* X *dans* G, *filtré par les sous-groupes invariants*

$$\mathcal{F}_p = \mathrm{Ker}\{[X, G] \to [X_p, G]\},$$

où X_p *est le* $p^{\text{ième}}$ *squelette de* X. *Plus précisément, on a*

$$E_{p,-p}^{\infty} = \frac{\mathcal{F}_p}{\mathcal{F}_{p-1}}.$$

Les termes $E^r_{p,q}$ *sont non nuls seulement pour les degrés totaux* : — 1, 0, 1 :

$$E^r_{p,q} = 0 \quad \textit{pour} \quad p+q \neq -1, 0, 1.$$

De plus,

$$E^r_{p,-(p+1)} \textit{ est un sous-groupe de } H^p(X, \pi_{p+1}(G)),$$
$$E^r_{p,-(p-1)} \textit{ est un groupe quotient de } H^p(X, \pi_{p-1}(G)).$$

Les opérateurs différentiels de cette suite spectrale sont donnés par les invariants de Postnikov de G, *en particulier :*

$$E^2_{p,-(p+1)} = H^p(X, \pi_{p+1}(G)), \qquad E^2_{p,-p} = H^p(X, \pi_p(G)), \qquad E^2_{p,-(p-1)} = H^p(X, \pi_{p-1}(G))$$

et d^2 *est donné par l'opération cohomologique associée aux k-invariants d'Eilenberg-Maclane du groupe* G,

$$\xi^k \in H^{k+2}(\pi_k(G), k, \pi_{k+1}(G))$$

et leur suspension

$$\eta^k \in H^{k+1}(\pi_k(G), k-1, \pi_{k+1}(G)),$$

c'est-à-dire

$$d^2_{p,-p}(x) = x \circ \xi^p,$$
$$d^2_{p,-(p+1)}(x) = x \circ \eta^{p+1},$$

où le symbole $\circ$ *désigne l'accouplement classique*

$$\circ: \quad H^n(X, A) \times H^m(A, n, B) \to H^m(X, B).$$

Remarque. — 1° Si les groupes d'homotopie de G vérifient la condition

$$\pi_{n+1}(G) = \ldots = \pi_{n+h-1}(G) = 0,$$

alors on a

$$d^r_{n,-n} = 0 \qquad \text{pour} \quad 2 \leq r \leq h,$$
$$E^{h+1}_{n+h+1,-(n+h)} = H^{n+h+1}(X, \pi_{n+h}(G))$$

et $E^{h+1}_{n,-n}$ est un groupe quotient de H^n (X, π_n (G)), la différentielle

$$d^{h+1}_{n,-n}: \quad E^{h+1}_{n,-n} \to E^{h+1}_{n+h+1,-(n+h)}$$

est induit par le k-invariant (généralisé) d'Eilenberg-Maclane de G,

$$\xi \in H^{n+h+1}(\pi_n(G), n, \pi_{n+h}(G)),$$

c'est-à-dire le diagramme suivant est commutatif :

$$\begin{array}{ccc} H^n, (X, \pi_n(G)) & \xrightarrow{\circ\xi} & H^{n+h+1}(X, \pi_{n+h}(G)) \\ \downarrow & & \downarrow \\ E^{h+1}_{n,-n} & \xrightarrow{d^{h+1}_{n,-n}} & E^{h+1}_{n+h+1,-(n+h)} \end{array}$$

2° Ce résultat permettra de suivre l'idée d'Atiyah-Hirzebruch, en posant la définition du $n^{\text{ième}}$ groupe de cohomologie (non abélien) de X comme

$$\tilde{K}^n(X) = [\Omega X, U(n)],$$

où ΩX est l'espace des lacets de X. Alors à chaque espace fibré vectoriel complexe de dimension n, on peut faire correspondre une classe unique de $\overline{K}^n(X)$ qui donne des invariants non stables de l'espace fibré.

3° Par le même raisonnement, on peut montrer l'existence d'une suite spectrale, aboutissant au groupe gradué associé du groupe E (X) (convenablement filtré), où E (X) désigne le groupe des classes d'homotopie des applications de X dans lui-même qui sont des équivalences d'homotopie, et dont le terme initial est le groupe des automorphismes de π_* (X).

4° Le théorème reste encore valable si G est un H-espace, en particulier G peut être l'espace des lacets d'un espace Y.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) M. F. Atiyah et F. Hirzebruch, *Proc. of Symp. on pure Math.*, 3.

(2) R. Bott, *Ann. Math.*, 70, 1959, p. 313-337.

(3) H. Cartan et S. Eilenberg, *Homological Algebra*, Princeton, 1956.

(4) J. C. Moore, *Note on Homotopy Theory*, Princeton, 1956.

(5) Les résultats de cette Note ont été exposés par l'auteur à Bruxelles au *Colloque sur la cohomologie non abélienne*, avril 1962.

GROUPES DE LIE. — *Convolution, formes invariantes et courants multivecteurs sur un groupe de Lie.* Note (*) de Mme **Marianne Guillemot-Teissier**, présentée par M. Paul Montel.

1. *Dualité sur un groupe de Lie* (1). — Soit G un groupe de Lie orienté de dimension n, E l'espace des multivecteurs à l'origine, F l'espace des formes invariantes à gauche. E et F sont en dualité. Soit ω une forme invariante à gauche de degré n, choisie une fois pour toutes; si G est compact, on prend ω tel que $\int_G \omega = 1$. Soit J le n-vecteur tel que $\langle J, \omega \rangle = 1$.

On peut mettre chacun des espaces F et E en dualité avec lui-même, les formes bilinéaires (φ, ψ) et (X, Y) étant définies par

$$(\varphi, \psi) = \langle J, \varphi \wedge \psi \rangle, \quad \varphi, \psi \in F; \qquad \text{si G est compact,} \quad (\varphi, \psi) = \langle \varphi, \psi \rangle;$$
$$(X, Y) = \langle X \wedge Y, \omega \rangle = \langle X \star Y, \omega \rangle, \quad X, Y \in E.$$

Si degré φ + degré $\psi = n$ (resp. si $\dim X + \dim Y = n$), on a

$$(\varphi, \psi)\, \omega = \varphi \wedge \psi \qquad [\text{resp.}\ (X, Y)\, J = X \wedge Y = X \star Y];$$

dans le cas contraire, (φ, ψ) [resp. (X, Y)] est nul.

Un isomorphisme f peut être établi entre E et F en posant

$$\langle X, \varphi \rangle = (f(X), \varphi); \qquad X \in E; \quad f(X), \varphi \in F.$$

On montre que

$$f(X) = (-1)^{p(n+1)}\, i_g(X)\, \omega = \omega \star X \qquad (p = \dim \text{ de } X).$$

Soit g l'application réciproque de f, définie par $\langle g(\psi), \varphi \rangle = (\psi, \varphi)$, $\psi, \varphi \in F$ [on a également alors $(Y, g(\psi)) = \langle Y, \psi \rangle$, $Y \in E$]; on montre que $g(\psi) = J \wedge \psi$, d'où les formules duales :

$$\psi = \omega \star X, \qquad X = J \wedge \psi \qquad \text{et} \qquad X = J \wedge (\omega \star X), \qquad \psi = \omega \star (J \wedge \psi).$$

Produit régressif de deux formes ou de deux multivecteurs. — Soient $X, Y \in E$, $\varphi, \psi \in F$; les produits régressifs $X \vee Y$ et $\varphi \vee \psi$ sont définis par

$$X \vee Y = J \wedge (\omega \star X) \wedge (\omega \star Y) = X \wedge (\omega \star Y),$$
$$\varphi \vee \psi = \omega \star (J \wedge \varphi) \star (J \wedge \psi) = \varphi \star (J \wedge \psi).$$

E (resp. F) est une algèbre extérieure pour le produit régressif (2).

2. *Opérations d et ∂* (3). — On définit sur E l'opérateur $X \to \partial X$ par

$$\langle \partial X, \varphi \rangle = \langle X, d\varphi \rangle, \qquad X \in E, \qquad \varphi \in F.$$

Si le groupe G *est unimodulaire*, nous avons les relations suivantes :

$$d(\omega \star X) = \omega \star dX = (-1)^{n-p+1}\, \omega \star \partial X \qquad (X \in E, \text{ de dimension } p);$$
$$(1) \qquad dX = dJ \wedge (\omega \star X) + (-1)^{n-p+1}\, \partial X;$$

$dJ \wedge (\omega \star X)$ est orthogonal aux formes invariantes à gauche, et l'on a $\omega \star [dJ \wedge (\omega \star X)] = 0$.

Si G est unimodulaire, ∂ est une différentiation sur l'algèbre que forment les multivecteurs pour le produit régressif :

$$\partial(X \vee Y) = X \vee \partial Y + (-1)^{n-q}\, \partial X \vee Y \qquad (q = \text{dim. de } Y).$$

3. *Convolution adjointe* (¹). — On munit la variété du groupe d'une métrique riemannienne invariante à gauche; l'élément de volume associé à cette métrique est une forme invariante à gauche de degré n; nous supposerons que c'est la forme ω définie plus haut. A chaque forme φ (resp. à chaque courant T) de degré p on fait correspondre une forme adjointe ${}^{*}\varphi$ (resp. un courant adjoint ${}^{*}T$) de degré $n-p$. Nous définissons le *produit de convolution adjoint* $S \dot{\star} T$ de deux courants S et T par la relation

$$S \dot{\star} T = {}^{*-1}({}^{*}S \star {}^{*}T).$$

La convolution adjointe est associative (les conditions sur les supports pour l'existence de $S \dot{\star} T$ et pour l'associativité sont les mêmes que pour la convolution). Si S et T sont de degrés p et q, $S \dot{\star} T$ est de degré $p+q$. Si G est commutatif, $S \dot{\star} T = (-1)^{pq}\, T \dot{\star} S$.

On montre que le *produit de convolution adjoint de deux multivecteurs coïncide avec leur produit régressif*.

Le courant J coïncide avec l'adjoint ${}^{*}\delta$ du courant de Dirac δ.

Convolution et convolution adjointe. Différentielle. — U désignant un courant de degré 0, T un courant quelconque, nous avons :

$$U \dot{\star} T = {}^{*}U \star T, \qquad T \dot{\star} U = T \star {}^{*}U \qquad ({}^{*}U = U \wedge \omega);$$
$$d(U \dot{\star} T) = U \dot{\star} dT, \qquad d(T \dot{\star} U) = dT \dot{\star} U;$$
$$dU = (U \wedge \omega) \star d^{*}\delta = U \dot{\star} d^{*}\delta = d^{*}\delta \dot{\star} U.$$

4. *Décompositions d'un courant.* — Un courant homogène T de degré p admet une décomposition unique suivant une base $\{X_i\}$ des multivecteurs de dimension $n-p$ (degré p), de la forme : $T = \Sigma T_i \star X_i = \Sigma\, {}^{*}T \dot{\star} X_i$, où les T_i sont des courants de degré n, vérifiant $T_i = T \wedge \varphi_i$, les φ_i étant les formes invariantes à gauche formant la base duale des X_i. Si la base φ_i est orthonormale pour la métrique choisie, on a

$$\omega \star X_i = {}^{*-1}\varphi_i \qquad \text{et} \qquad T = \Sigma\, {}^{*}T_i \wedge {}^{*-1}\varphi_i,$$

5. *Convolution adjointe sur un groupe unimodulaire.* — Si G est unimodulaire, la formule (1) peut s'écrire

$$dX = d^{*}\delta \dot{\star} X + (-1)^{n-p+1}\, \partial X.$$

Si G est commutatif, ∂X est nul et l'on a, S et T étant deux courants quelconques, S de degré p :

$$\partial S = d^{*}\delta \dot{\star} S = (-1)^{p} S \dot{\star} d^{*}\delta; \qquad d(S \dot{\star} T) = dS \dot{\star} T = (-1)^{p} S \dot{\star} dT.$$

6. *Cas d'un groupe compact.* — Si G est un groupe compact, φ est une forme invariante à gauche (resp. à droite) si et seulement si $\varphi = \omega \star \varphi$ (resp. $\varphi = \varphi \star \omega$). φ est une forme biinvariante si et seulement si $\varphi = \omega \star \varphi \star \omega$. L'espace F est une algèbre pour la convolution; l'opération $\varphi \to \varphi \star \omega$ est un *homomorphisme*, pour la convolution, de F sur la sous-algèbre $\mathfrak{B}$ des formes biinvariantes. C'est un *projecteur*; le noyau $\mathfrak{N}$, ensemble des formes φ telles que $\varphi \star \omega = 0$, est un idéal bilatère. Si $\varphi \in \mathfrak{N}$, ψ quelconque $\in$ F, $\varphi \star \psi = 0$. $\mathfrak{B}$ est un idéal à gauche.

L'application $X \to \omega \star X$ de E sur F, restreinte à l'image inverse $\mathfrak{B}'$ de $\mathfrak{B}$, est un isomorphisme d'algèbre; on a $(\omega \star X) \star (\omega \star Y) = \omega \star X \star Y$. D'où, en particulier, *pour les formes biinvariantes sur un groupe compact, le produit régressif coïncide avec le produit de convolution.*

Remarque. — $\mathfrak{B}$ et $\mathfrak{N}$ sont orthogonaux pour la dualité définie au paragraphe 1 et il en est de même de leurs images $\mathfrak{B}'$ et $\mathfrak{N}'$ par l'application $\varphi \to J \wedge \varphi$ de F dans E. $\mathfrak{N}'$ (resp. $\mathfrak{B}'$) est le sous-espace de E orthogonal à $\mathfrak{B}$ (resp. $\mathfrak{N}$).

Théorème de Samelson. — Pour la multiplication extérieure, l'espace des formes biinvariantes sur un groupe compact a une structure d'algèbre extérieure (H. Hopf) [5]. On en déduit le *théorème de Samelson* d'après lequel *on peut définir une application linéaire de $\mathfrak{B}$ sur son dual* ($\mathfrak{B}'$ ou $\mathfrak{B}$ lui-même), *qui est un isomorphisme d'algèbre pour la multiplication extérieure des formes de $\mathfrak{B}$, et la convolution des multivecteurs de $\mathfrak{B}'$ ou des formes de $\mathfrak{B}$.*

Il en résulte en particulier que *pour les formes biinvariantes sur un groupe compact, la convolution adjointe définie à partir d'une métrique biinvariante coïncide avec la multiplication extérieure.*

Propriétés de l'algèbre de Lie. — $\mathfrak{G}$, sous-espace des vecteurs de dimension 1, a une structure d'algèbre de Lie. On sait que si G est compact, $\mathfrak{G}$ est une algèbre réductive. On montre que $\tilde{\mathfrak{B}} = \mathfrak{G} \cap \mathfrak{B}'$ et $\tilde{\mathfrak{N}} = \mathfrak{G} \cap \mathfrak{N}'$ coïncident respectivement avec la sous-algèbre abélienne et la sous-algèbre semi-simple de la décomposition canonique de $\mathfrak{G}$.

(*) Séance du 4 juin 1962.

[1] Pour la définition et les propriétés générales de la convolution sur un groupe de Lie, *voir* M. GUILLEMOT-TEISSIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3705.

[2] Pour la dualité dans l'algèbre extérieure et l'étude du produit régressif, *voir* BOURBAKI, *Algèbre multilinéaire*, § 8 (Hermann).

[3] L'opérateur ∂ a été défini et étudié par M. J. L. KOSZUL (*Bull. Soc. Math. Fr.*, 78, 1950, p. 65-127).

[4] Pour la définition d'une forme ou d'un courant adjoint à partir d'une métrique riemannienne, *voir* DE RHAM, *Variétés différentiables*, chap. V (Hermann). La convolution adjointe a également été étudiée par M. F. NORGUET (*Ann. Inst. Fourier*, 11, 1960, p. 1-88),

[5] H. HOPF, *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 22-52.

[6] H. SAMELSON, *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 1091-1137.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Remarques sur une Note de V. Yakoubovitsch.* Note (*) de M. **Teodor Morozan**, présentée par M. Paul Montel.

Dans (¹) V. Yakoubovitsch prouve que si A est une matrice dont les valeurs propres ont leurs parties réelles négatives et si u, v sont des vecteurs, la condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'une matrice G telle que

$$G - gg^* > 0, \qquad g = -(\mathrm{H}u + v), \tag{1}$$

H étant déterminée par l'équation

$$-G = A^*H + HA, \qquad H^* = H \tag{2}$$

est $1 + 2\,\mathrm{Re}\,\{(A - i\omega E)^{-1}\,u, v\} > 0$ pour tout ω réel.

Remarquons que (1) implique $G > 0$ et, dans le cas de la relation (2), il en résulte $H > 0$.

1. Soit le système

$$\frac{dx}{dt} = Ax + af(\sigma), \qquad \frac{d\sigma}{dt} = b^*x - rf(\sigma). \tag{I}$$

V. M. Popov a prouvé (²) que, si $r + b^*A^{-1}a > 0$ et s'il existe $p > 0$ tel que, pour tout $\omega > 0$,

$$\mathrm{Re}\,\{(p + i\omega)\zeta\} \geqq 0, \qquad \zeta = [b^*A^{*-1}(A - i\omega E)^{-1}a] + \frac{b^*A^{-1}a}{i\omega}, \tag{3}$$

alors la solution nulle du système (I) est absolument stable.

L'inégalité (3) implique $r \geqq 0$; supposons $r > 0$. Alors

$$\mathrm{Re}\,\{(p + i\omega)\zeta\} = r\left[1 + 2\left\{\mathrm{Re}\,(A - i\omega E)^{-1}\frac{a}{\sqrt{r}}, \frac{1}{2\sqrt{r}}(E + pA^{-1})\,b\right\}\right].$$

Du théorème de Yakoubovitsch, il résulte que, si $\mathrm{Re}\,\{(p + i\omega)\zeta\} > 0$, pour tout $\omega > 0$, il existe G telle que

$$G - gg^* > 0, \qquad g = -\frac{1}{\sqrt{r}}\left[Ha + \frac{1}{2}(E + pA^{-1}b)\right], \qquad HA + A^*H = -G.$$

Si

$$V = (Hx, x) + \int_0^\sigma f(\sigma)\,d\sigma + \frac{p}{2(r + b^*A^{-1}a)}(b^*A^{-1}a - \sigma)^2,$$

alors V est une fonction de Liapounoff pour (I).

On ne voit pas comment construire la fonction V dans le cas où $r = 0$ ou si $\mathrm{Re}\,\{p + i\omega)\zeta\} = 0$ pour certains ω.

2. Soit le système

$$\frac{dx}{dt} = Ax + af(\sigma), \qquad \frac{d\xi}{dt} = f(\sigma), \qquad \frac{d\sigma}{dt} = q^*Ax - (\alpha - q^*a)f(\sigma) - \beta\xi. \tag{II}$$

V. M. Popov a prouvé [3] que, si $\beta > 0$ et si, pour tout $\omega > 0$,

$$(4) \qquad \operatorname{Re}\{i\omega\zeta_1\} > 0, \qquad \zeta_1 = -q^*(i\omega E - A)^{-1}a + \frac{\alpha}{i\omega} - \frac{\beta}{\omega^2},$$

alors la solution nulle de (II) est absolument stable.

L'inégalité (4) implique $\alpha - q^* a \geqq 0$. M. Popov a prouvé que, si $\beta > 0$, $\operatorname{Re}\{i\,\omega\zeta_1\} > 0$, $\alpha - q^* a \geqq 0$, alors la stabilité asymptotique a lieu pour toute fonction $f(\sigma)$ telle que

$$(5) \qquad f(0) = 0, \qquad \sigma f(\sigma) > 0, \qquad \sigma \neq 0, \qquad \limsup_{|\sigma| \to \infty}\left(|f(\sigma)| + \int_0^\sigma f(\sigma)\,d\sigma\right) = \infty.$$

Il est facile de vérifier que

$$\operatorname{Re}(i\omega\zeta_1) = (\alpha - q^*a)\left[1 + 2\operatorname{Re}\left\{(A - i\omega E)^{-1}\frac{a}{\sqrt{\alpha - q^*a}}, \frac{A^*q}{2\sqrt{\alpha - q^*a}}\right\}\right].$$

Si $\alpha - q^* a > 0$ et $\operatorname{Re}(i\,\omega\zeta_1) > 0$ pour tout $\omega > 0$, du théorème de Yakoubovitsch résulte l'existence de G telle que

$$G - gg^* > 0, \qquad g = -\frac{1}{\sqrt{\alpha - q^*a}}\left[Ha + \frac{A^*q}{2}\right], \qquad HA + A^*H = -G.$$

Alors

$$V_1 = (Hx, x) + \beta\xi^2 + \int_0^\sigma f(\sigma)\,d\sigma$$

est une fonction de Liapounoff pour (II) qui donne la stabilité asymptotique pour toutes perturbations initiales si $\int_0^{\pm\infty} f(\sigma)\,d\sigma = \infty$.

On ne sait pas comment construire la fonction de Liapounoff si $\alpha - q^* a = 0$ ou si f vérifie (5).

3. S. Lefschetz [4] a formulé le problème de calculer le minimum de $(Ha + b)^*\,G^{-1}\,(Ha + b)$ pour toutes les matrices $G > 0$ si H est déterminée par $-G = HA + A^*H$. Nous allons prouver que

$$\inf_{G>0}(Ha + b)^*G^{-1}(Ha + b) = \sup_{\omega \in (-\infty, \infty)} \operatorname{Re}\{(i\omega E - A)^{-1}a, 2b\}.$$

Soit $\gamma > 0$; la forme quadratique

$$(Gx, x) - 2(Ha + b, x)\xi + \gamma\xi^2$$

est définie positive si et seulement si $\gamma > (Ha + b)^*\,G^{-1}\,(Ha + b)$.

Une condition équivalente est

$$(6) \qquad G - gg^* > 0, \qquad g = -\frac{1}{\sqrt{\gamma}}(Ha + b), \qquad HA + A^*H = -G.$$

Soit

$$\mu = \inf_{G>0}(Ha + b)^*G^{-1}(Ha + b), \qquad \nu = \sup_{\omega \in (-\infty,\infty)} \operatorname{Re}[(i\omega E - A)^{-1}a, 2b].$$

Si $\gamma > \nu$, du théorème de Yakoubovitsch résulte l'existence de G qui vérifie (6), donc $\gamma > (\mathrm{H}a + b)^{\star}\,\mathrm{G}^{-1}\,(\mathrm{H}a + b)$; il s'ensuit que $\nu \geqq \mu$. Si $\gamma > \mu$, il existe $\mathrm{G} > 0$ telle que $(\mathrm{H}a + b)^{\star}\,\mathrm{G}^{1}\,(\mathrm{H}a + b)$; mais alors G vérifie (6) donc, du théorème de Yakoubovitsch, on déduit $\gamma \geqq \mu$. Il s'ensuit que $\nu \leqq \mu$.

On voit que le problème de S. Lefschetz se réduit à un problème de maximum pour une fonction d'une seule variable.

L'idée de cette preuve appartient à A. Halanay.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) V. A. YAKOUBOVITSCH, *Doklady Acad. Nauk S. S. S. R.*, 143, n° 6, 1962.
(2) V. M. POPOV, *Avtomatika et telemechanika*, 22, n° 8, 1961.
(3) V. M. POPOV, *Avtomatika et Telemechanika*, 23, n° 1, 1962.
(4) S. LEFSCHETZ, *Symposium sur les vibrations non linéaires*, Kiev, 1961.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES NON LINÉAIRES. — *Sur la résonance non linéaire.* Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette Note peut être considérée comme la continuation de la Note précédente ([1]) qui sera indiquée comme la Note ([1]) dans la suite; rappelons que dans la Note ([1]) nous avons étudié l'équation différentielle (é. d.) de la forme

$$\ddot{y} + (a + cy^2)\dot{y} + y = \gamma \sin(\delta - t), \tag{A}$$

en supposant que a, c et γ sont des petits nombres : $a = \mu\alpha$, $c = \mu s$ et $\gamma = \Gamma\mu$ qui sont ainsi O (μ), μ étant le paramètre de la solution par la série. Dans cette Note la seule différence sera en ce, qu'au lieu de $\gamma \sim O(\mu)$, nous aurons $\bar{\gamma}$ fini [$\bar{\gamma} \sim O(1)$]. Ce cas d'ailleurs est le seul qu'on rencontre dans les applications.

Avant d'aborder cette étude, il est utile d'indiquer une observation de M. Schiffer ([2]) qui permettra d'aboutir à la conclusion d'une façon simple. Il est clair que pour $a = c = 0$ on a le cas de la résonance linéaire en sorte que l'amplitude grandira indéfiniment. Pour $\bar{\gamma}$ fini et a et c petits on conçoit que l'amplitude stationnaire sera grande mais finie. Introduisons la variable x définie par la relation

$$y = \frac{x}{\mu^{\nu}}, \tag{B}$$

où ν est un exposant fractionnaire qui sera déterminé par quelques considérations physiques. Avec cette variable, (A) prend la forme

$$\ddot{x} + [\mu\alpha + \mu^{(1-2\nu)} s x^2]\dot{x} + x = \bar{\gamma}\mu^{\nu}\sin(\delta - t). \tag{C}$$

Remarquons qu'on a maintenant une é. d. dans laquelle l'amplitude du deuxième membre est de nouveau petite mais les ordres de grandeur de petits termes sont maintenant différents. Il est visible que le premier terme dans la parenthèse carrée de (C) peut être négligé vis-à-vis du second, ce qui donne

$$\ddot{x} + \mu^{(1-2\nu)} s x^2 \dot{x} + x = \bar{\gamma}\mu^{\nu}\sin(\delta - t). \tag{D}$$

Sous cette forme la signification physique de (D) est évidente, notamment : on a un oscillateur harmonique soumis à une force périodique synchrone, mais cette action est contracarrée par l'amortissement non linéaire. Il est clair que pour le régime périodique il faut que ces deux actions soient *du même ordre de grandeur.*

On voit que $\nu = 1/3$ satisfait à cette condition et l'on a

$$\ddot{x} + \left(\mu^{\frac{1}{3}} s\right) x^2 \dot{x} + x = \left(\gamma\mu^{\frac{1}{3}}\right)\sin(\delta - t). \tag{E}$$

Il est plus commode de continuer la discussion directement sur l'équation stroboscopique [la première équation (B) de la Note ([1])]

$$\frac{dr}{d\tau} = -\sigma(r^3 - pr - q\cos(\varphi - \delta)), \qquad \text{(F)}$$

où $p = 4\,a/c$; $q = 4\,\gamma/c$. Toutefois ces expressions doivent être modifiées pour tenir compte du changement d'échelles qui résultent de (B), à savoir : il faut remplacer γ par $\bar{\gamma}\mu^{1/3}$ et c par $(\mu^{1/3}s)$, ce qui donne $p = 4\,\alpha/s\mu^{-2/3} \sim O\,(\mu^{2/3})$ (c'est-à-dire : petit) et $q = \bar{\gamma}\mu^{1/3}/s\mu^{1/3} = (\bar{\gamma}/s) \sim O\,(1)$ (grand). Finalement, à $\Gamma = \gamma/\mu \sim O\,(1)$ de la Note ([1]) correspond ici $= \bar{\gamma}\mu^{-2/3} \sim O\,(\mu^{-2/3})$ (grand).

Avec ces ordres de grandeur le problème se simplifie et l'on a la conclusion suivante : puisque maintenant p est petit et q au contraire, est grand, la quantité $\Delta = (|\,p\,|^3/27) - (q^2/4)$ est toujours négative. En d'autres mots, pour $\bar{\gamma}$ fini il n'existe qu'une seule racine réelle du trinome de (F) en sorte que la complication de trois racines réelles ne se présente plus. En outre, la question de stabilité [équation (C) de la Note ([1])] est aussi plus simple. En effet, comme Γ est grand, on peut ne garder que les termes en Γ; dans ce cas, l'équation caractéristique devient

$$S^2 + \left[\frac{\Gamma}{2\,r_0}\cos(\varphi_0 - \delta)\right]S + \left[\frac{\Gamma\sigma}{2\,r_0}(3\,r_0^2 + p)\cos(\varphi_0 - \delta)\right] = 0. \qquad \text{(G)}$$

Comme $(3\,r_0^2 + p) > 0$ pour $\Delta < 0$, on voit que la stabilité existe tant que $\sigma > 0$ pour $\cos(\varphi_0 - \delta) = +\,1$. Si toutefois $\sigma < 0$, il n'y a pas de stabilité ni pour $\cos(\varphi_0 - \delta) = +\,1$ ni pour $-\,1$; comme $\sigma = c/8$, le signe de σ est celui de c ou bien de s.

En résumé : la valeur finie de $\bar{\gamma}$ simplifie le problème du point de vue de la stabilité ainsi qu'en éliminant le point de la bifurcation ($\Delta = 0$) de régimes. En revanche, elle exige un argument assez délicat concernant le « glissement » du régime vers des valeurs de paramètres effectifs (compte tenu de la transformation asymptotique) pour lesquelles le régime stationnaire devient possible.

(*) Séance du 4 juin 1962.

([1]) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1372.

([2]) M. SCHIFFER, Communication non publiée, 27 octobre 1958.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Transformations projectives des variétés presque kählériennes.* Note (*) de M. **Raymond Couty**, présentée par M. Henri Villat.

Extension aux variétés presque kähleriennes, en particulier aux espaces d'Einstein presque kähleriens de résultats relatifs aux transformations projectives sur une variété kählerienne.

On sait ([1]) que sur une variété kählerienne compacte, le plus grand groupe connexe de transformations conformes coïncide avec le plus grand groupe connexe d'automorphismes de la structure kählerienne. Ce résultat a été étendu aux variétés presque kähleriennes ([2]). L'objet de cette Note est d'étendre aux variétés presque kähleriennes certains résultats concernant les transformations projectives des variétés kähleriennes.

1. Soit V_{2n} $(n > 1)$ une variété presque kählerienne, sa structure presque complexe est définie par un champ de tenseurs F dont les composantes vérifient les relations

$$F_r^{\,j} F_i^{\,r} = -\delta_i^j, \tag{1}$$

$$g_{rs} F_j^{\,r} F_i^{\,s} = g_{ij}. \tag{2}$$

La 2-forme associée $\omega = F_{ij}\, dx^i \wedge dx^j$ est fermée et cofermée. Au tenseur F correspond un opérateur que nous noterons $\mathcal{J}$, défini sur les vecteurs, les 1-formes et les 2-tenseurs covariants, respectivement par les relations suivantes :

$$(\mathcal{J}X)^i = F_p^{\,i} X^p, \qquad (\mathcal{J}\xi)_i = F^p{}_i\, \xi_p, \qquad (\mathcal{J}t)_{ij} = t_{ip} F^p{}_j.$$

On vérifie immédiatement que $\mathcal{J}^2 = -E$, où E désigne l'opérateur identité. Nous noterons $\wedge$ l'opérateur « produit intérieur par F », qui à tout p-tenseur covariant α, fait correspondre le $(p-2)$-tenseur covariant $\wedge\alpha$ défini par

$$(\wedge\alpha)_{i_1\ldots i_{p-2}} = \frac{1}{2} F^{l_1 l_2} \alpha_{l_1 l_2 i_1 \ldots i_{p-2}}.$$

2. De l'identité de Ricci, appliquée au tenseur F, et en utilisant $\delta\omega = 0$, on déduit

$$\bar{F} = \mathcal{J}\bar{R} + \wedge R, \tag{3}$$

où $\bar{F}$ désigne le tenseur défini par $\bar{F}_{ij} = \nabla^r \nabla_i F_{rj}$, $\bar{R}$ le tenseur de courbure et R le tenseur de Ricci.

A partir de $\delta\omega = 0$ et de (3) on obtient facilement

$$(\delta\nabla F)_{kj} = (\mathcal{J}\bar{R})_{jk} - (\mathcal{J}R)_{kj} + 2(\wedge R)_{jk} \tag{4}$$

(∇ désigne l'opérateur de dérivation covariante, par exemple, pour le 2-tenseur t, ∇t est le 3-tenseur défini par $(\nabla t)_{kij} = \nabla_k t_{ij}$).

3. Considérons maintenant un champ de vecteurs sur V_{2n}. Nous désignerons par (ξ) aussi bien ce champ de vecteurs que la 1-forme qui lui est associée par la dualité définie par la métrique. Nous noterons $i(\xi)$ l'opérateur « produit intérieur par ξ », c'est-à-dire l'opérateur qui au p-tenseur covariant α fait correspondre le $(p-1)$-tenseur covariant $i(\xi)\alpha$ défini par

$$(i(\xi)\alpha)_{i_1\ldots i_{p-1}} = \xi^l \alpha_{l i_1 \ldots i_{p-1}}.$$

De même, nous noterons $\bar{i}(\xi)$ l'opérateur qui au p-tenseur covariant α, fait correspondre le $(p-1)$-tenseur $\bar{i}(\xi)\alpha$ défini par

$$(\bar{i}(\xi)\alpha)_{i_1\ldots i_{p-1}} = \xi^l \alpha_{i_1\ldots i_{p-1} l}.$$

De l'identité de Ricci appliquée à (ξ) et de l'identité de Bianchi on déduit

$$(5) \qquad \wedge \nabla^2 \xi = -\wedge i(\xi) R.$$

Par dérivation contractée et produit intérieur, (2) donne

$$(6) \qquad i^2(\xi)\, \mathcal{J}\, \delta \nabla F = -(\bar{i}(\xi)\nabla F)^2.$$

4. Supposons maintenant que la 1-forme (ξ) est une 1-forme projective, c'est-à-dire que le groupe local à un paramètre engendré par le champ de vecteur associé est un groupe de transformations projectives, alors $\mathcal{L}(\xi)$ désignant l'opérateur de dérivation de Lie relativement à (ξ) on a

$$(\mathcal{L}(\xi)\Gamma)^i_{jk} = \nabla_k \nabla_j \xi^i + R^i{}_{jkl}\xi^l = \delta^i_j \psi_k + \delta^i_k \psi_j,$$

où ψ est la 1-forme

$$\psi = -\frac{1}{2n+1} d\,\delta\xi.$$

Si (ξ) est une 1-forme projective fermée, on peut en déduire, en tenant compte de (5),

$$(7) \qquad 2i(\xi)\wedge R = \frac{1}{1-2n}\mathcal{J} Q\xi.$$

[Q est l'opérateur de Ricci, c'est-à-dire l'opérateur qui a la 1-forme ξ, fait correspondre la 1-forme $Q\xi$, définie par $(Q\xi)_i = 2\bar{R}_{il}\xi^l$.]

Maintenant, en utilisant (4), (6) et (7) et en notant (,) le produit scalaire local, on a

$$(8) \qquad -2(\bar{i}(\xi)\nabla F)^2 = \frac{2n-3}{2n-1}(Q\xi, \xi) + (Q\mathcal{J}\xi, \mathcal{J}\xi).$$

D'où il résulte que si $n > 1$ et si la courbure de Ricci est définie positive : $\xi = 0$.

THÉORÈME 1. — *Sur une variété presque kählerienne* V_{2n} $(n > 1)$ *à courbure de Ricci définie positive, il n'existe pas de 1-forme projective fermée non nulle.*

Dans le cas compact, si la courbure de Ricci est définie négative il

n'existe pas de 1-forme projective non nulle et si elle est semi-définie négative, toute 1-forme projective est à dérivée covariante nulle ([1]).

Théorème 2. — *Sur une variété presque kählerienne* V_{2n} $(n > 1)$ *compacte il n'existe pas de* 1*-forme projective fermée non triviale.*

5. Supposons que la variété presque kählerienne V_{2n} est de plus espace d'Einstein à courbure scalaire non nulle.

On sait ([1]) que si L désigne l'algèbre de Lie des 1-formes projectives, L est la somme directe $L = L_1 + L_2$, où L_1 est l'algèbre de Lie des 1-formes de Killing et L_2 l'espace vectoriel des 1-formes homologues à o. D'après le résultat que nous venons d'obtenir, si $R > 0$; $L_2 = 0$.

D'autre part, les groupes considérés étant des groupes de Lie on a le résultat suivant :

Théorème 3. — *Sur un espace d'Einstein presque kählerien à courbure scalaire positive, le plus grand groupe connexe de transformations projectives coïncide avec le plus grand groupe connexe d'isométries.*

Si l'espace d'Einstein presque kählerien est compact, la restriction sur le signe de la courbure scalaire est inutile. De plus, dans le cas compact tout champ de vecteurs de Killing est un champ de vecteurs presque analytiques ([4]), c'est-à-dire que le groupe à un paramètre de transformations locales qu'il définit conserve la structure presque complexe de la variété.

Théorème 4. — *Sur un espace d'Einstein compact, presque kählerien, le plus grand groupe connexe de transformations projectives coïncide avec le plus grand groupe connexe d'automorphismes de la structure.*

(*) Séance du 28 mai 1962.

([1]) R. Couty, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959, p. 147-248.

([2]) Goldberg, *Commentarii mathematici Helvetici*, 35, fasc. 1, 1961, p. 35-46.

([3]) A. Lichnerowicz, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris, 1958.

([4]) S. Tachibana, *Tohoku Math. J.*, 11, n° 2, 1959, p. 247-265.

MÉCANIQUE. — *Sur la singularité multiple définie par les formes homogènes des systèmes dynamiques plans.* Note (*) de MM. **José Argemi** et **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans une Note précédente (¹), nous avons indiqué une méthode permettant de préciser la structure topologique des courbes intégrales d'un système dynamique plan de la forme $dx/X = dy/Y = dt$ lorsque les X, Y sont au moins quadratiques de leur degré, dans le voisinage d'un point singulier pris comme origine. Dans le présent travail, nous étendons cette méthode au cas le plus général, où dans les mêmes conditions d'approximation, les X, Y sont au moins homogènes de degré n.

2. Dans le voisinage des points singuliers, les X, Y sont représentables par les formes homogènes suivantes :

$$X \equiv x^n f(\lambda), \qquad Y \equiv x^n g(\lambda), \qquad \text{avec } y = \lambda x.$$

Le système dynamique proposé est représentable dans le plan auxiliaire (x, λ) par

$$\frac{dx}{xf(\lambda)} = \frac{d\lambda}{h(\lambda)}, \qquad \text{avec } h = g - \lambda f.$$

Ce système comporte n points singuliers ordinaires, réels et imaginaires, distribués sur l'axe des λ avec des abscisses racines de l'équation $h(\lambda) = 0$. Les directions propres sont parallèles aux axes et les valeurs propres sur chaque direction sont $f(\lambda)$ et $dh/d\lambda\,(\lambda_i)$; on peut remarquer que ces dernières sont alternées sur l'axe auxiliaire des λ.

Les coordonnées du spectre paramétrique étant

$$\xi = f + h' \qquad \eta = fh',$$

les seuls points singuliers réels sur l'axe auxiliaire sont du type nœud, col, et nœud-col. Si l'on désigne par S_i la valeur propre associée à une direction λ_i, soit

$$S_i = \frac{x^n X(1, \lambda_i)}{|x^n|},$$

on peut donner une définition analytique de l'ensemble constitué par deux racines consécutives λ_p et λ_q, dont les combinaisons possibles sont :

— col + col, si $S_p S_q < 0$ et si les directions λ sont tangentes à deux courbes intégrales seulement;

— col + nœud, si $S_p S_q < 0$;

— nœud + nœud, si $S_p S_q < 0$ et si les directions λ sont tangentes à une infinité de courbes intégrales.

Il est, d'autre part, impossible de trouver plus de n nœuds consécutifs. Car h étant de degré supérieur d'une unité à f, on ne peut avoir $fh' > 0$

pour toute racine λ, mais seulement pour n racines de cette équation.

Les nœuds-cols peuvent présenter la structure topologique de nœuds ou de cols ordinaires.

L'ensemble des n points singuliers distribués sur l'axe auxiliaire est évidemment réduit, dans la réalité, du nombre des racines imaginaires et multiples (avec l'ordre correspondant) de h.

3. Le retour au plan initial des xy s'effectue à l'aide du paraboloïde hyperbolique $y - \lambda x = 0$ et permet d'expliquer l'aspect multiple de la singularité présentée par l'origine. Les n points singuliers (dans le cas général) se projettent suivant l'origine, déterminant ainsi un point singulier unique; les directions propres parallèles à l'axe des x déterminent des génératrices du P. H. dont la projection sur le plan des xy constitue les nouvelles directions propres qui passent ainsi toutes par l'origine et dont la pente est λ; les valeurs propres, sur ces mêmes directions, sont conservées. La structure topologique relève des combinaisons entre les racines consécutives, réelles ou imaginaires.

Ainsi dans le cas des racines réelles :

— col + col détermine une région à col où deux courbes intégrales seulement passent par le point singulier;

— col + nœud détermine deux régions nodales ouvertes au sens de Bendixson (²);

— nœud + nœud détermine deux régions nodales fermées.

Les racines imaginaires seules donnent naissance à des structures du type centre et foyer. Lorsqu'elles sont couplées à des racines réelles, elles permettent d'obtenir à nouveau des régions nodales fermées. Il faut signaler ici le cas du doublet observé avec les formes quadratiques.

4. Du point de vue de la stabilité, qu'on entend ici au sens de Liapounoff, il est nécessaire de préciser la parité de n :

— si n est pair, le point singulier est transitif : il est stable suivant une demi-direction λ et instable suivant l'autre moitié;

— si n est impair, le point singulier est stable (ou instable) suivant la totalité de la direction λ.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(¹) L. SIDERIADES et J. ARGEMI, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2037.

(²) I. BENDIXSON, *Acta Mathematica*, 24, 1901, p. 1-88.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur le phénomène de réduction de l'usure produit par des composés à groupements polaires.* Note (*) de MM. **Jean Larbre** et **Louis Pons**, présentée par M. Paul Pascal.

On expose ici certains résultats expérimentaux sur un phénomène d'usure qui semblent pouvoir être interprétés en faisant intervenir une discontinuité d'état physique du film polaire absorbé.

Dans une Note antérieure ([1]), l'un d'entre nous avait admis pour divers phénomènes physicochimiques faisant intervenir une adsorption aux interfaces liquide-solide, l'hypothèse que le phénomène interfacial se produit seulement lorsque la proportion de surface couverte à l'interface devient égale à une valeur critique. Nous nous proposons d'exposer ici quelques résultats d'expériences qui nous semblent pouvoir être interprétés de la même manière.

Ces expériences avaient pour objet de trouver la solution d'un problème posé par le fonctionnement d'organes d'injection de moteurs Diesel avec des combustibles plus légers que les « gas-oil » couramment utilisés. L'emploi de combustibles légers entraîne une usure élevée de ces organes, particulièrement des aiguilles d'injecteurs dont la détérioration peut conduire au remplacement des injecteurs après quelques dizaines d'heures au lieu de quelques centaines.

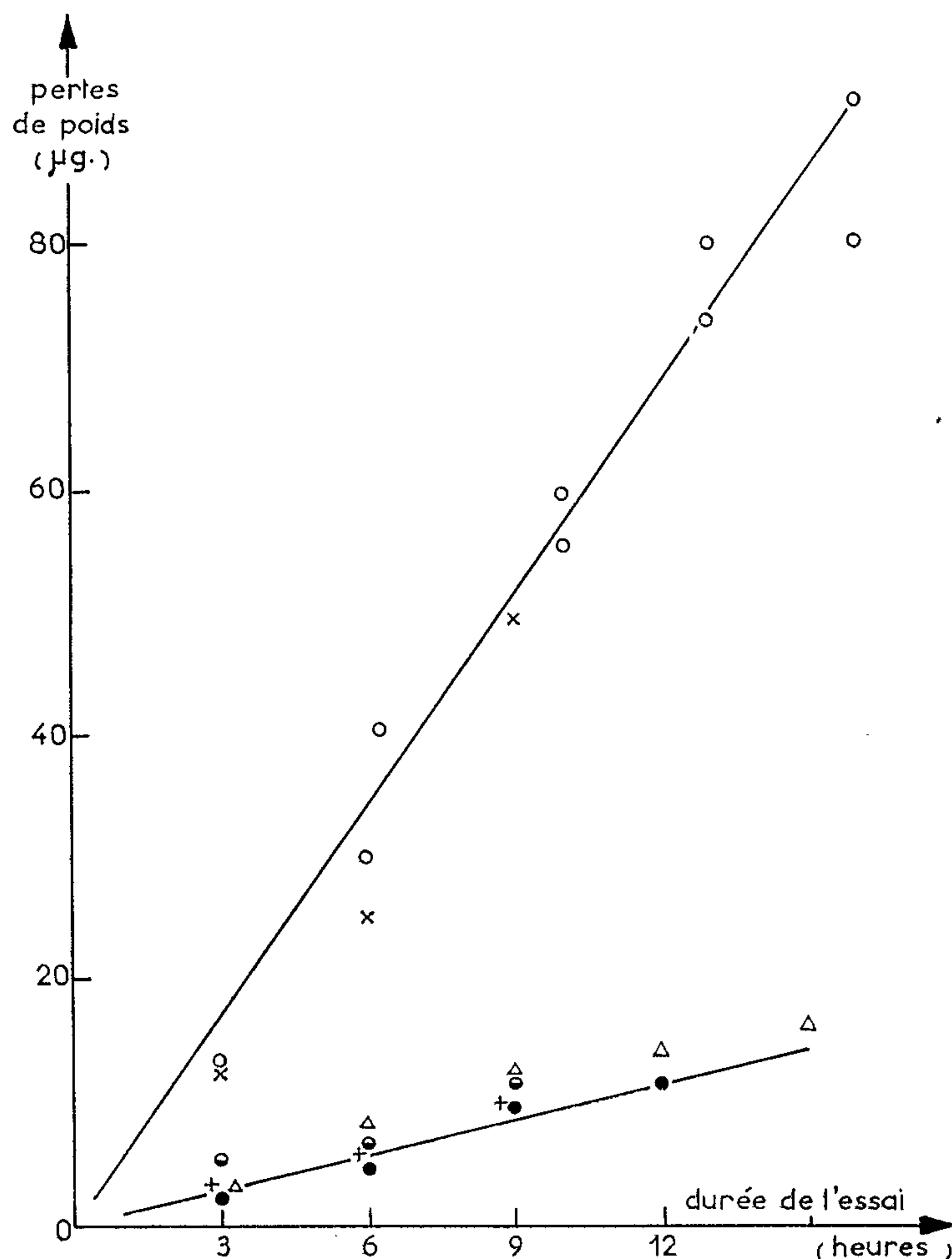
Pour pouvoir évaluer cette usure, on a utilisé la méthode des radiotraceurs. Les particules d'usure entraînées par le combustible et provenant de l'aiguille irradiée, elle-même radioactive, sont arrêtées par un filtre; connaissant la radioactivité du filtre, on en déduit la masse de ces particules ([2]).

Les expériences ont consisté à mesurer les variations de l'usure qu'on obtient en ajoutant à de l'essence des proportions croissantes d'un gas-oil lourd : on constate qu'il y a une variation brusque de l'usure pour une certaine concentration de gas-oil. Au-dessous de cette concentration, l'usure de l'aiguille est du même ordre qu'avec de l'essence pure. Au-dessus, elle est de l'ordre de celle provoquée par le gas-oil ordinaire seulement. La viscosité du combustible qui croît progressivement avec la teneur de gas-oil dans celui-ci, n'est donc pas le paramètre responsable de l'augmentation ou de la réduction de l'usure, contrairement à ce qu'on pourrait attendre.

Il y a une concentration critique, correspondant à une composition du mélange essence-gas-oil bien définie, pour laquelle l'allure du phénomène change brusquement. C'est ce qu'illustre la figure 1 sur laquelle sont portés en abscisse le temps de fonctionnement, en ordonnée les pertes de poids. On observe que pour une concentration de 7,5 % de gas-oil lourd dans l'essence et au-dessus, les points sont groupés autour de la

droite d'usure du gas-oil ordinaire pur. Au-dessous, les points sont groupés autour de la droite d'usure de l'essence pure.

Frewing ([3]) dont les expériences ont été rappelées dans la Note déjà citée avait montré que, lors de la lubrification des surfaces d'acier par des solutions de différents corps polaires dans l'huile blanche, on pouvait



Usure d'une aiguille d'injecteur fonctionnant à l'essence coupée de gas-oil.

● gas-oil ordinaire;
○ essence seule;
+ » + 20 % de gas-oil;
⊖ » + 10 % de gas-oil;
△ » + 7,5 % de gas-oil;
× » + 5 % de gas-oil.

définir, pour une concentration donnée, une température de transition T au-dessous de laquelle le frottement est très doux et au-dessus de laquelle le frottement devient irrégulier.

La courbe représentant la concentration en fonction de la température de transition partage le plan en deux régions, l'une de frottement régulier,

l'autre de frottement irrégulier. On peut passer de l'une à l'autre en faisant varier la température à une concentration déterminée, comme l'a fait Frewing. Nous-mêmes sommes passés d'un domaine à l'autre en faisant varier la concentration. En fait, on sait que les essences ne contiennent pratiquement pas de produits polaires tandis que les gas-oil plus lourds et colorés renferment des produits polaires notamment sulfurés, susceptibles de s'adsorber sur le métal. On peut supposer que la brusque variation observée dans l'usure se produit lorsque la concentration de ces produits atteint à l'interface la valeur critique correspondant à une température de transition égale à celle de l'expérience.

Partant de ce résultat, on a pu en ajoutant directement un composé polaire à l'essence, obtenir un résultat analogue.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) J. LARBRE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 425.

(2) G. MONNOT, L. PONS et J. THIÉRY, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 16, nº 4, mai 1961.

(3) FREWING, *Proc. Roy. Soc.*, 182, mars 1944, p. 270.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

AÉROTHERMIQUE. — *Étude de quelques grandeurs caractéristiques de l'écoulement turbulent au voisinage d'une plaque plane lisse à partir d'une nouvelle loi universelle de distribution des vitesses.* Note (*) de M. **Henri Mouton**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)] nous avons présenté une étude dynamique de l'écoulement turbulent le long d'une plaque plane lisse qui conduisait à de nouvelles lois de distribution de la vitesse réduite $u^* = u/u_\tau$ et de la viscosité turbulente ν en fonction de la variable $\eta = y/x$ (y, distance à la paroi; x, abscisse comptée à partir de l'origine fictive de la couche limite). Nous nous proposons ici de comparer les valeurs expérimentales de quelques grandeurs caractéristiques de l'écoulement aux valeurs déduites de cette étude.

1. *Épaisseurs de déplacement et de quantité de mouvement.* — Les épaisseurs de déplacement δ^* et de quantité de mouvement θ calculées sont indépendantes de u_τ et s'expriment par

(1) $$\delta^* = 2,20.10^{-3}x,$$

(2) $$\theta = 1,67.10^{-3}x,$$

soit encore

(3) $$\delta^* = 2,20.10^{-3}(X - X_0),$$

(4) $$\theta = 1,67.10^{-3}(X - X_0),$$

en désignant par X l'abscisse comptée à partir du bord d'attaque et par X_0 l'abscisse de l'origine fictive de la couche limite dans ce nouveau système d'axes.

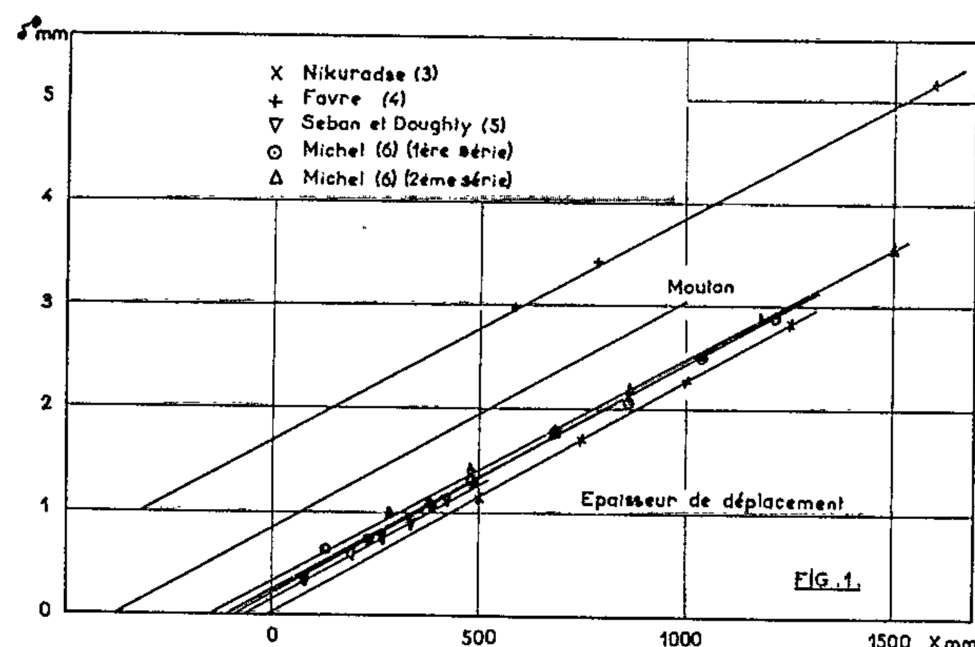
Sur les figures 1 et 2, nous avons porté les résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs [(3), (4), (5), (6)]. Ils se placent sur des droites parallèles ayant des pentes très voisines de celles données par les expressions (3) et (4). L'intersection de ces droites et de l'axe des abscisses détermine avec précision l'origine fictive de la couche limite pour chaque montage.

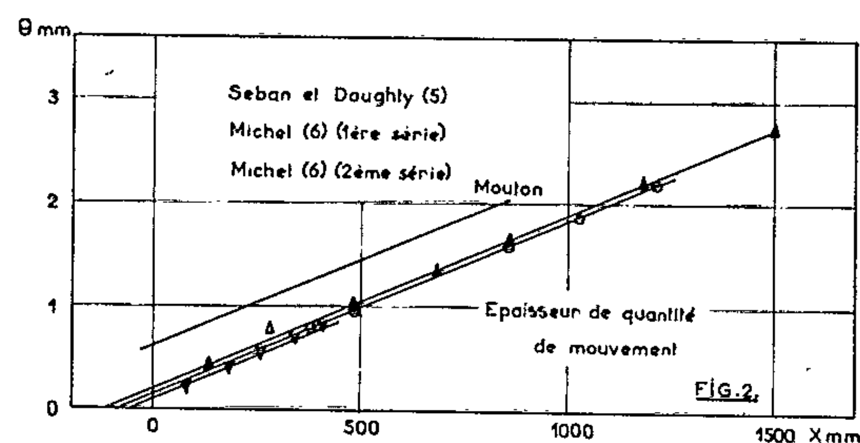
Sur la figure 3, nous avons porté les mêmes valeurs expérimentales de l'épaisseur de déplacement mais en fonction de l'abscisse comptée à partir de l'origine fictive de la couche limite, ce qui nous permet de coordonner parfaitement l'ensemble des résultats expérimentaux précédents.

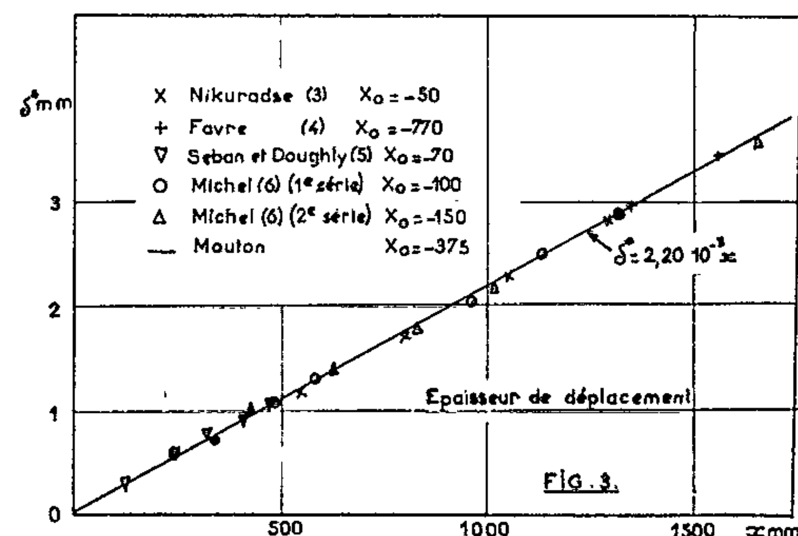
2. *Paramètre de forme.* — Les expressions (1) et (2) fournissent une valeur du paramètre de forme $H = \delta^*/\theta$ constante et égale à 1,32. Ce résultat est en bon accord avec l'expérience [(3), (4), (5), (6)].

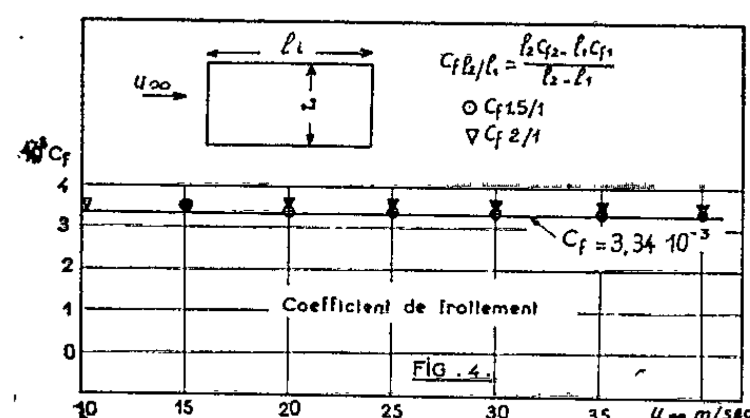
3. *Coefficient de frottement à la paroi.* — Le long d'une plaque plane baignée par un écoulement sans gradient de pression, le coefficient de frottement à la paroi est égal à $2\,d\theta/dx$. D'après (2) il conserve une valeur constante $3,34.10^{-3}$. Ce résultat est en contradiction avec la loi usuelle-

ment admise de proportionnalité de ce coefficient au nombre de Reynolds à la puissance (— 0,2). Il est cependant vérifié par les valeurs expérimentales de Wieselsberger ([7]), dépouillées de manière à faire apparaître la









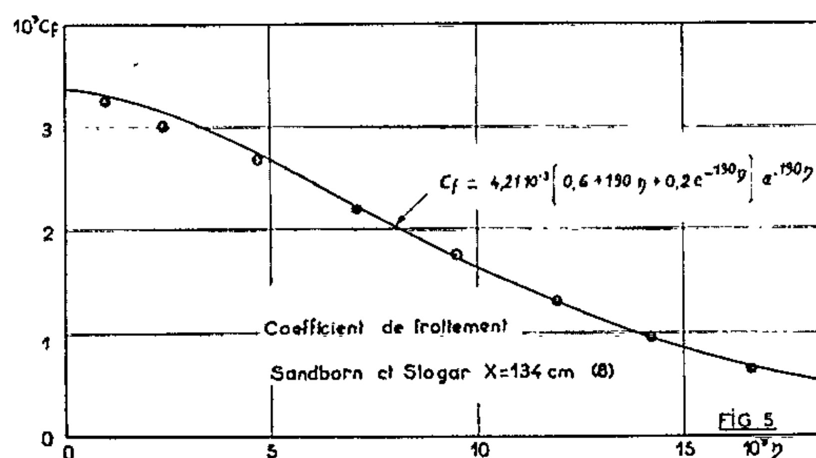
valeur du coefficient de frottement à la paroi sur la partie aval des modèles de plus grande longueur, c'est-à-dire dans une zone effectivement baignée par un écoulement turbulent. L'étude des Mémoires originaux de Kempf ([8])

et de Gebers [9] montre que l'un n'a pas opéré avec un modèle lisse et l'autre en l'absence de gradient de pression. Dans ces conditions, nous ne pouvons pas utiliser leurs résultats pour la comparaison entreprise.

4. *Distribution du coefficient de frottement dans la couche limite.* — Les lois de distribution de vitesse et de viscosité turbulente trouvées conduisent à une distribution du coefficient de frottement, valable dans tout l'espace (sauf au voisinage immédiat de la paroi), de la forme

$$C_f = 4{,}21 \,.\, 10^{-3}(0{,}6 + 190\,\eta + 0{,}2\,e^{-190\,\eta})\,e^{-190\,\eta} \tag{5}$$

qui correspond à une valeur de la fonction de courant réduite φ [2] nulle sur la paroi.



Une distribution expérimentale du coefficient de frottement obtenue par Sandborn et Slogar [10] à partir de la mesure de $\overline{u'v'}/[(1/2)\,u_*^2]$ est en bon accord avec la distribution théorique proposée, comme le montre la figure 5.

Les coefficients numériques précédents ont été calculés dans le cas d'un écoulement d'air à la pression atmosphérique. Il est probable que dans un écoulement d'eau ou d'air sous pression la valeur au loin de l'aptitude à la diffusion [2] et par suite celles de ces coefficients sont différentes.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) H. Mouton, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 212.
(2) H. Mouton, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 786.
(3) I. Nikuradse, *G. R. A.*, Traduction technique n° 644, 1944.
(4) Favre, Gaviglio et Dumas, *La Recherche aéronautique*, 1953.
(5) Seban et Doughty, *Trans. A. S. M. E.*, 78, n° 1, 1956.
(6) R. Michel, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 252, 1951.
(7) C. Wieselsberger, *Versuchsanstalt Göttingen*, I series, 1921.
(8) G. Kempf, *Werft-Reederei*, 10, 1929.
(9) F. Gebers, *Schiffbau*, 9, 1908; 22, 1919.
(10) Sandborn et Slogar, *N. A. C. A.*, TN 3264, 1955.

(Laboratoire d'Études thermiques, Poitiers.)

HYDRAULIQUE. — *Calcul des courbes de remous suivant la formule de Strickler dans les canaux de grande largeur.* Note (*) de M. **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

Par une méthode analogue à celle de Bresse, on peut calculer les courbes de remous dans les canaux de grande largeur en utilisant la formule de Strickler pour exprimer la perte de charge J. Le résultat obtenu sous forme analytique est plus facilement exploitable sous forme de tables ou d'abaques.

Suivant l'hypothèse de Bresse, le rayon hydraulique R est sensiblement égal au tirant d'eau H.

Soit Q le débit par unité de largeur du lit. Les variations du tirant d'eau sont régies par l'équation différentielle

(1) $$\frac{dH}{dx}=\frac{I-J}{1-\dfrac{v^2}{c^2}}=\frac{I\left(1-\dfrac{Q^2}{IK^2\mathcal{R}^{\frac{4}{3}}H^2}\right)}{1-\dfrac{Q^2}{gH^3}}.$$

Posons $H = hH_0$, H_0 étant la hauteur d'eau en écoulement uniforme, il vient

(2) $$dx=\frac{H_0}{I}\,dh\,\frac{h^{\frac{1}{3}}(h^3-B)}{h^{\frac{10}{3}}-1},$$

avec

$$B=\frac{Q^2}{gH_0^3}=\mathcal{F}_0^2\qquad\text{et}\qquad H_0^{\frac{10}{3}}=\frac{Q^2}{I^2K^2},$$

$$x=\frac{H_0}{I}\left[h+\int\left(\frac{1-Bh^{\frac{1}{3}}}{h^{\frac{10}{3}}-1}\right)dh\right]+\text{Cte}$$

ou

(3) $$x-x_1=\frac{H_0}{I}[h+F(h)]_{h_1}^{h}.$$

Pour achever l'intégration posons $h = y^3$:

(4) $$F(h)=G(y)=\int\frac{3y^2(1-By)}{y^{10}-1}\,dy.$$

Soit y_k une des racines de $y^{10}-1=0$:

$$\frac{3y^2(1-By)}{y^{10}-1}=\sum_{k=-4}^{5}\frac{A_k}{y-y_k},$$

avec

$$A_k=\left[\frac{3y^2(1-By)(y-y_k)}{y^{10}-1}\right]_{y=y_k}=\frac{3y_k^3(1-By_k)}{10}.$$

Posons

$$y_k=\cos\theta_k+i\sin\theta_k$$

et combinons les quantités conjuguées :

(5) $$Z(y)=\frac{A_k}{y-y_k}+\frac{A_{\bar{k}}}{y-y_{\bar{k}}}=\frac{\alpha_k y-\beta_k}{y^2-2\cos\theta_k y+1},$$

avec

$$\alpha_k = \frac{6}{10}(\cos 3\theta_k - B\cos 4\theta_k),$$

$$\beta_k = \frac{6}{10}(\cos 2\theta_k - B\cos 3\theta_k),$$

l'intégration de (5) conduit à

$$\int Z(y)\,dy = \frac{1}{2}\alpha_k \operatorname{Log}[(y-\cos\theta_k)^2 + \sin^2\theta_k] + \frac{\alpha_k\cos\theta_k - \beta_k}{\sin\theta_k}\operatorname{arc\,tg}\frac{y-\cos\theta_k}{\sin\theta_k}.$$

Posons

$$\gamma_k = \frac{\alpha_k\cos\theta_k - \beta_k}{\sin\theta_k} = B\sin 4\theta_k - \sin 3\theta_k.$$

L'intégrale G (y) a pour expression

$$G(y) = \frac{3}{10}\left\{\operatorname{Log}\left|\frac{y-1}{y+1}\right| - B\operatorname{Log}|y^2-1|\right\} + \frac{3}{10}\sum_{k=1}^{k=4}\alpha_k\operatorname{Log}|(y-\cos\theta_k)^2+\sin^2\theta_k|$$
$$+\frac{6}{10}\sum_{k=1}^{k=4}\gamma_k\operatorname{arc\,tg}\frac{y-\cos\theta_k}{\sin\theta_k}.$$

Comme $\theta_k = k\,\pi/5$, G (y) peut être exprimé en fonction de $\theta_1 = \pi/5$ et $\theta_2 = 2\,\pi/5$ seulement :

$$\begin{aligned}
F(h) = {} & \frac{3}{10}\left\{\operatorname{Log}\left|\frac{h^{\frac{1}{3}}-1}{h^{\frac{1}{3}}-1}\right| - B\operatorname{Log}\left|h^{\frac{2}{3}}-1\right|\right\} \\
& + \frac{3}{10}\Bigg[\left(-\cos\frac{2\pi}{5} + B\cos\frac{\pi}{5}\right)\operatorname{Log}\left|h^{\frac{2}{3}} - 2h^{\frac{1}{3}}\cos\frac{\pi}{5}+1\right| \\
& \quad + \left(-\cos\frac{\pi}{5} - B\cos\frac{2\pi}{5}\right)\operatorname{Log}\left|h^{\frac{2}{3}} - 2h^{\frac{1}{3}}\cos\frac{2\pi}{5}+1\right| \\
& \quad + \left(\cos\frac{\pi}{5} - B\cos\frac{2\pi}{5}\right)\operatorname{Log}\left|h^{\frac{2}{3}} + 2h^{\frac{1}{3}}\cos\frac{2\pi}{5}+1\right| \\
& \quad + \left(\cos\frac{2\pi}{5} + B\cos\frac{\pi}{5}\right)\operatorname{Log}\left|h^{\frac{2}{3}} + 2h^{\frac{1}{3}}\cos\frac{\pi}{5}+1\right|\Bigg] \\
& + \frac{6}{10}\Bigg[\left(B\sin\frac{\pi}{5} - \sin\frac{2\pi}{5}\right)\operatorname{arc\,tg}\frac{h^{\frac{1}{3}}-\cos\frac{\pi}{5}}{\sin\frac{\pi}{5}} \\
& \quad + \left(-B\sin\frac{2\pi}{5} + \sin\frac{\pi}{5}\right)\operatorname{arc\,tg}\frac{h^{\frac{1}{3}}-\cos\frac{2\pi}{5}}{\sin\frac{2\pi}{5}} \\
& \quad + \left(B\sin\frac{2\pi}{5} + \sin\frac{\pi}{5}\right)\operatorname{arc\,tg}\frac{h^{\frac{1}{3}}+\cos\frac{2\pi}{5}}{\cos\frac{2\pi}{5}} \\
& \quad + \left(-B\sin\frac{\pi}{5} - \sin\frac{2\pi}{5}\right)\operatorname{arc\,tg}\frac{h^{\frac{1}{3}}+\cos\frac{\pi}{5}}{\cos\frac{\pi}{5}}\Bigg].
\end{aligned}$$

Le calcul manuel de cette expression est assez fastidieux. Pour l'éviter, nous avons tabulé, à l'aide de l'ordinateur I.B.M. 650 de l'Université de Toulouse, la fonction $h + F(h)$ pour h variant du régime critique à 2, en considérant successivement 20 valeurs de B. La détermination d'une courbe de remous est alors effectuée par consultation de table et interpolation si la valeur de B envisagée ne correspond pas exactement à une des valeurs choisies pour la construction des tables.

Nous avons aussi envisagé une autre méthode : $F(h, B)$ peut se mettre sous la forme $F(h, B) = f(h) + B\, g(h)$. Le tracé des deux courbes $f(h)$ et $g(h)$ permet le calcul de $F(h)$ pour n'importe quelles valeurs de h et B sans interpolation, mais la précision est moins bonne que dans la consultation de tables.

La comparaison de lignes d'eau obtenues en utilisant le procédé ci-dessus et celles données par l'intégration pas à pas montre une bonne concordance dès que le rapport largeur au radier/tirant d'eau est supérieur à 10.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(*Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Caractères propres aux éruptions chromosphériques associées à des émissions radioélectriques observées dans le domaine des longueurs d'onde centimétriques.* Note (*) de Mmes **Marie-Josèphe Martres-Tropé** et **Monique Pick-Gutmann**, présentée par M. André Danjon.

Dans un centre d'activité l'emplacement relatif des éruptions chromosphériques et des taches solaires est un facteur déterminant l'association de ces éruptions à des sursauts centimétriques.

Certaines éruptions chromosphériques s'accompagnent d'émissions radioélectriques. Dans cette Note, nous avons cherché s'il existait des caractères propres aux éruptions chromosphériques associées aux émissions qui apparaissent sur haute fréquence ($>$ 1 000 MHz) « les sursauts centimétriques » qui prennent naissance dans des régions relativement basses de la chromosphère solaire. Précédemment, nous avons mis en évidence certaines propriétés des éruptions accompagnées d'une émission métrique (sursauts de type IV, débuts ou recrudescences d'orage). Dans ce travail, nous avions indiqué quels étaient les documents optiques utilisés ainsi que la façon dont nous avions sélectionné une liste de 61 éruptions chromosphériques ([1]). Nous avons repris ici cette même liste.

Les phénomènes observés sur ondes centimétriques sont reportés dans le *Quarterly Bulletin of solar activity.* Pour les années récentes, nous avons utilisé les données publiées par les stations radioastronomiques d'Ottawa et de Nera.

Parmi les 61 éruptions chromosphériques, 36 ont été accompagnées d'un événement observable sur ondes centimétriques.

L'emplacement des éruptions par rapport aux taches joue un rôle essentiel :

— Les éruptions chromosphériques accompagnées d'un rayonnement sur hautes fréquences ont toujours lieu dans des plages optiques où se trouvent une ou plusieurs taches visibles sur les clichés K_1, c'est-à-dire des taches relativement importantes (aire approximativement supérieure à 15 millionièmes de l'aire de l'hémisphère visible du Soleil).

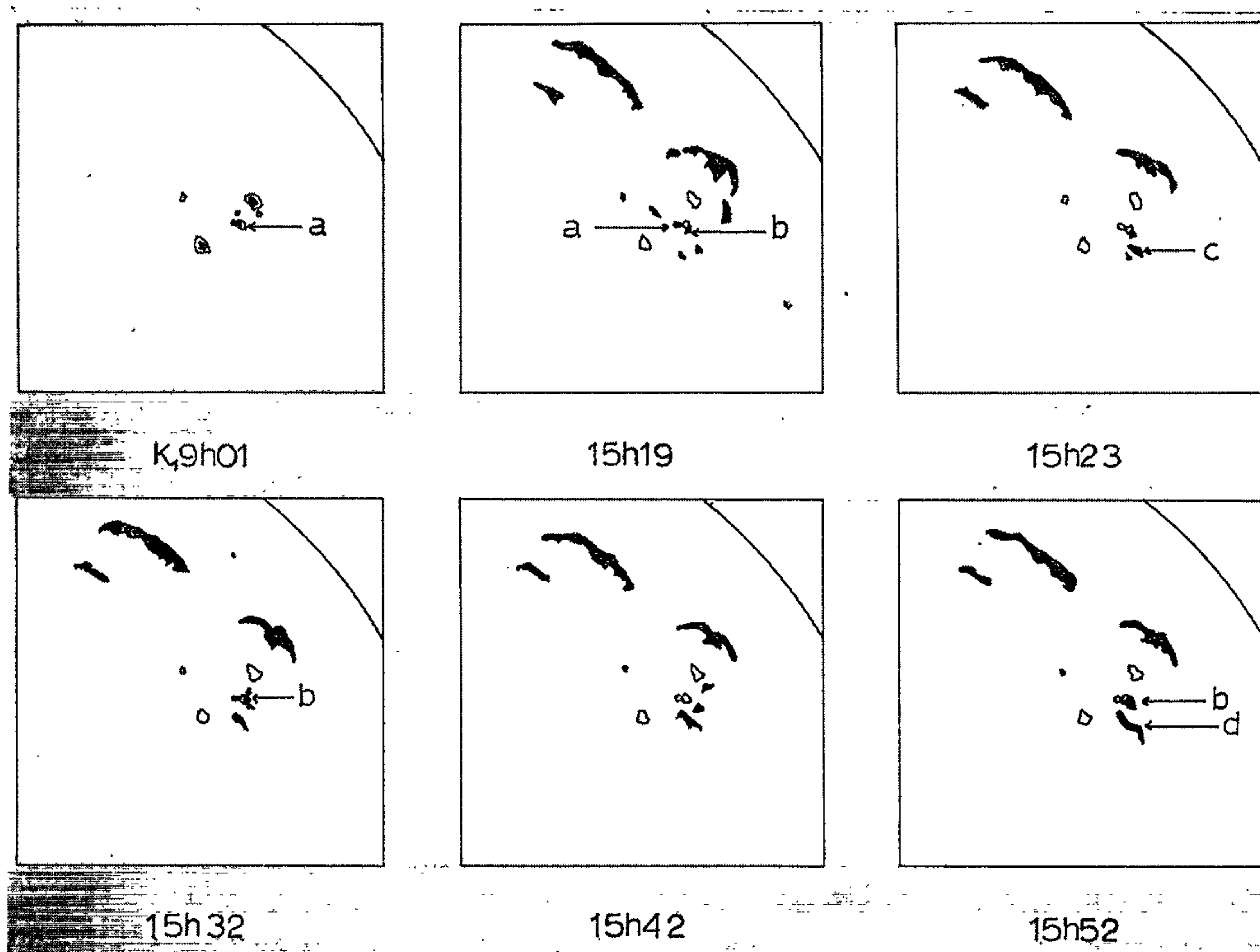
— De plus, il ne se produit aucun sursaut centimétrique si l'éruption chromosphérique, bien que située à l'intérieur de la facule du centre d'activité ne touche aucune tache. Par contre, si une partie ou un point brillant se trouve sur l'ombre ou la pénombre d'une tache, une émission sur haute fréquence accompagne l'éruption. Cette émission devient d'autant plus intense que la surface tachée recouverte et le nombre de taches affectées sont plus grands.

Plus précisément, parmi les 36 éruptions accompagnées d'une émission centimétrique, 32 couvrent une partie de l'ombre ou de la pénombre

des taches, les trois autres éruptions se trouvent au bord de la pénombre des taches, une seule ne touche ni l'ombre ni la pénombre des taches.

Par contre, parmi les 25 éruptions qui ne sont associées à aucun sursaut centimétrique, il ne s'en trouve que trois qui touchent la pénombre des taches et trois autres se trouvent au bord de la pénombre.

Il arrive parfois que l'éruption affecte à un moment bien déterminé dans son évolution la pénombre d'une tache. Cet instant définit alors le début du phénomène centimétrique associé.



Éruption du 23 mars 1959 : quadrant Nord-Ouest du Soleil.
(*a*) tache affectée; (*b*) point éruptif en relation avec le sursaut centimétrique; (*c* et *d*) points de développement maximal de l'éruption.

Sur la figure nous avons schématisé les principales phases de l'éruption du 23 mars 1959 d'importance 1 située à 15° Nord, 30° Ouest. Elle débute à 15 h 19 m (T. U.). Un premier point brillant apparaît sur la pénombre de la tache. Son éclat décroît progressivement. A 15 h 32 m (T. U.), réapparaît au même endroit un deuxième point brillant. Par la suite, la région brillante de l'éruption est située loin des taches. A 15 h 52 m (T. U.), réapparaît un troisième point brillant qui couvre une partie d'une pénombre. Cette éruption est accompagnée de trois sursauts centimétriques qui commencent respectivement à 15 h 19 m (T. U.), 15 h 32 m (T. U.) et 15 h 52 m (T. U.).

Cette étude est à rapprocher des travaux de M[rs] Dodson qui a montré sur quelques exemples que les éruptions chromosphériques donnant lieu à une éjection de particules de haute énergie (ou en particulier à des absorptions ionosphériques polaires), c'est-à-dire celles qui sont associées à un sursaut centimétrique intense, couvrent l'ombre des taches ([2]).

Il est intéressant enfin de remarquer que l'aire de l'éruption chromosphérique, donnée essentielle dans l'évaluation de l'importance, est un facteur moins déterminant que l'emplacement lui-même de cette éruption lorsqu'on étudie les critères nécessaires pour obtenir une émission sur haute fréquence.

En effet, parmi les 61 éruptions que nous avons étudiées, aucune des éruptions d'importance égale ou supérieure à 2, située loin des taches des centres d'activité n'est accompagnée d'une émission centimétrique.

Cette position privilégiée des éruptions semble montrer que la présence d'un champ magnétique relativement intense est nécessaire pour qu'il y ait un événement sur ondes centimétriques. Ceci est en accord avec l'interprétation donnée en particulier pour les sursauts de type IV : le rayonnement synchrotron d'électrons d'énergie de l'ordre du mégaélectron-volt nécessite en effet la présence d'un champ magnétique relativement fort, vu les densités électroniques existant dans le Soleil qu'il est possible de trouver au-dessus des taches.

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) M. J. Martres-Tropé et M. Pick-Gutmann, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3975.

([2]) H. W. Dodson et Hedeman, *Astron. J.*, 65, 1960, p. 51.

(Observatoire de Paris-Meudon.)

RELATIVITÉ. — *Une généralisation nouvelle de la métrique de Schwarzschild.* Note (*) de M. **Jean Hély**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Soit un univers de métrique définie par

$$ds^2 = \sigma\, dt^2 - \alpha\, dr^2 - r^2 (d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2), \qquad \text{avec} \quad \frac{\partial \sqrt{\alpha\sigma}}{\partial r} = \pm \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

(α et σ désignant deux fonctions de r et t).

Posons $\partial \equiv \partial_r \mp (\alpha/\sqrt{\alpha\sigma})\, \partial_t$. Le tenseur de Ricci s'écrit :

$$R^{\lambda}_{\mu} = \frac{1}{2} \delta^{\lambda}_{\mu} E^{\rho\nu} E_{\rho\nu} - 2 E^{\rho\lambda} E_{\rho\mu} + 8\pi P\, \delta^{\lambda}_{\mu} \mp \frac{l^{\lambda} l_{\mu}}{\sqrt{\alpha\sigma}} \frac{1}{r^2} \partial_t \left[r \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \right],$$

avec

$$l_1 = \pm \alpha, \qquad l_2 = l_3 = 0, \qquad l_4 = \sqrt{\alpha\sigma}, \qquad l^1 l_1 + l^4 l_4 = 0,$$

$$8\pi P = \frac{1}{r^2} \partial^2 \left[\frac{r^2}{4} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \right] \equiv \frac{1}{r^3} \partial \left\{ r^2 \partial \left[\frac{r}{4} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \right] \right\},$$

$$E^{14} E_{41} = \frac{1}{r^2} \partial \left\{ \frac{r^4}{4} \partial \left[\frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \right] \right\} \equiv r\, \partial \left\{ \frac{1}{r^2} \partial \left[\frac{r}{4} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \right] \right\},$$

les 1re et 4e coordonnées n'étant autres que r et t et les seules composantes non nulles du tenseur $E_{\lambda\mu}$ étant E_{14} et $E_{41} = - E_{14}$.

Il en résulte que l'univers considéré comporte un champ électrique radial, statique ou non, une pression cosmologique ou de Poincaré, et un champ de rayonnement à symétrie sphérique.

2. Si $\partial [r(1/\alpha - 1)] = 0$ et $1/\alpha = 1 - (2m/r)$, d'où

$$r \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) = - 2m,$$

il vient

$$\frac{\partial_r m}{\pm \alpha} = \frac{\partial_t m}{\sqrt{\alpha\sigma}} = \frac{(\partial_r m)\, dr + (\partial_t m)\, dt}{\pm \alpha\, dr + \sqrt{\alpha\sigma}\, dt} = \frac{dm}{dl},$$

l désignant la fonction de différentielle totale exacte $\sqrt{\alpha\sigma}\, dt \pm \alpha\, dr$, de gradient l_α proportionnel au gradient de m.

Il en résulte que $(1/\alpha)\, \partial_r m$ ou $[1 - (2m/r)]\, \partial m/\partial r$ est alors une fonction de m (soit de l) égale à $\pm\, dm/dl$, tandis que

$$\sigma = \alpha \left(\frac{\partial_t m}{\partial_r m} \right)^2 \equiv \left[\frac{\partial_t m}{\left(1 - \frac{2m}{r} \right) \partial_r m} \right]^2 \left(1 - \frac{2m}{r} \right).$$

L'univers obtenu en ce cas, qui ne comporte plus qu'un rayonnement radial, fonction de r et t, possède donc un ds^2 du type étudié par Narlikar et Vaidya.

3. Posons

$$\sqrt{\alpha\sigma}\, dt \pm \alpha\, dr = dl = d(\tau \pm r).$$

Il vient

$$\sigma\,dt^2 + (1-\alpha)\,dr^2 = \frac{\sigma}{\sigma\alpha}[d\tau \pm (1-\alpha)\,dr]^2 + (1-\alpha)\,dr^2 = d\tau^2 + \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)(d\tau \pm dr)^2,$$

d'où

$$\begin{aligned} ds^2 &= \sigma\,dt^2 - \alpha\,dr^2 - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\,d\varphi^2) \\ &= \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)dl^2 + d\tau^2 - dr^2 - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\,d\varphi^2) \\ &= d\tau^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2 + \left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)dl^2, \end{aligned}$$

avec

$$dx^2 + dy^2 + dz^2 = dr^2 + r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\,d\varphi^2).$$

On retrouve ainsi une métrique que nous avons étudiée dans une Note antérieure ([1]), et le tenseur de Ricci écrit en (1) en reçoit confirmation.

4. Si l'on pose $dm/f(m) = d(r \pm \tau)$, le ds^2 de Narlikar et Vaidya, soit

$$\left(\frac{\partial_t m}{\partial_r m}\right)^2 \frac{dt^2}{1 - \dfrac{2m}{r}} - \frac{dr^2}{1 - \dfrac{2m}{r}} - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\,d\varphi^2),$$

peut encore s'écrire

$$\left\{\left[\frac{f^2}{\left(1 - \dfrac{2m}{r}\right)(\partial_r m)^2} - 1\right] d(r \pm \tau) + 2\left[1 - \frac{f}{\left(1 - \dfrac{2m}{r}\right)\partial_r m}\right] dr\right\} \times d(r \pm \tau) + d\tau^2 - dr^2 - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\,d\varphi^2).$$

Lorsque $[1 - (2m/r)]\,\partial_r m$ est égal à la fonction f de m, le second crochet entre accolades s'annule et le premier devient égal à $-2m/r$, comme on pouvait le prévoir d'après (2) et (3).

(*) Séance du 30 avril 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2300. La formule

$$l^\alpha R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = (l_\mu \partial_\lambda - l_\lambda \partial_\mu)(l_\beta l_\alpha \partial_\alpha a)$$

figurant au début de cette Note doit être remplacée par la suivante :

$$l^\alpha R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = l_\alpha (l_\mu \partial_\lambda - l_\lambda \partial_\mu)(l_\beta \partial_\alpha a),$$

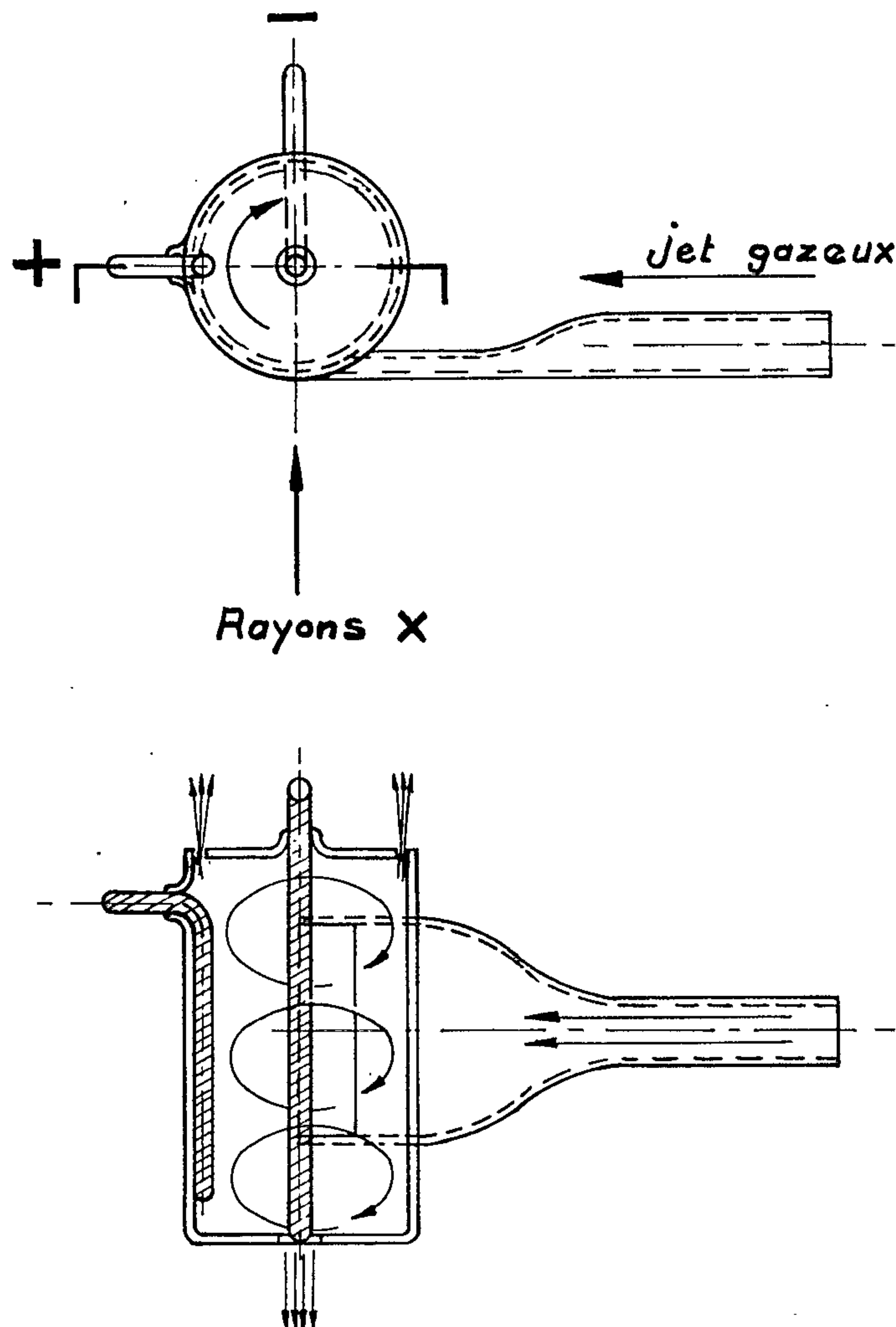
équivalente lorsque $(\partial_\alpha a)(\partial^2_{\alpha\lambda} l) :: l_\lambda$, seul cas dans lequel nous l'avons utilisée.

(*École Nationale Supérieure du Génie maritime, Paris, 7e.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Apparition d'une force électromotrice due à l'état tourbillonnaire d'un fluide ionisé.* Note (*) de MM. **Jean Debiesse** et **Siegfried Klein**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons pu constater l'apparition d'une force électromotrice de plusieurs volts entre deux électrodes, lorsque celles-ci sont placées dans un dispositif où règne à la fois un gradient de pression et un gradient de température, due à un état tourbillonnaire d'un gaz ionisé. La valeur de cette force électromotrice semble dépendre de la vitesse de rotation du fluide et de l'intensité du rayonnement ionisant.

Il est connu [1] que lorsqu'un gaz sous pression, l'air par exemple, circule en créant un état tourbillonnaire dans le dispositif représenté



sur la figure 1, il s'établit dans le fluide en mouvement un gradient de température et de pression allant de l'axe du système vers la périphérie.

Le gaz sous pression s'échappe à la fois à travers un orifice se trouvant dans l'axe du système et par une fente circulaire se trouvant à la péri-

phérie. Le gaz s'échappant à travers la fente située sur la périphérie est à une température et une pression plus élevées que celui sortant par le trou axial.

L'existence de ce gradient de température et de pression dans ce système nous a incités à introduire deux électrodes métalliques, l'une au centre et l'autre à la périphérie et à ioniser au moyen d'un flux de rayons X ce gaz en état tourbillonnaire. Nous avons alors pu constater l'apparition d'une force électromotrice de l'ordre de plusieurs volts entre ces deux électrodes.

Les premières observations semblent indiquer que cette force électromotrice croît :

1° proportionnellement avec la vitesse de rotation du fluide et

2° avec l'intensité du rayonnement de la source ionisante.

L'électrode se trouvant à la périphérie, c'est-à-dire là où le gaz est à une pression plus élevée, est toujours positive par rapport à l'électrode placée au centre. Il n'est pas exclu que le phénomène de base à l'origine de l'apparition de cette force électromotrice soit associé à un phénomène décrit dans de récentes publications (²) et relatif à l'obtention d'un courant électrique à partir d'un jet de vapeurs ionisées.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(¹) M. G. Ranque, *J. Phys. Rad.*, (7), 4, 1933, p. 112.

(²) S. Klein, *Proceedings of the Fifth International Conference on Ionisation Phenomena in Gases*, Munich, 28 août-1er septembre 1961; *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 657 et 2492; 254, 1962, p. 1946.

ÉLECTRICITÉ. — *Détermination de la permittivité complexe de diélectriques liquides en hyperfréquence.* Note (*) de M. **Pierre Boyer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les calculs relatifs à la détermination de la permittivité complexe des liquides en hyperfréquence sont simplifiés chaque fois qu'il est possible d'effectuer les mesures sur une colonne de diélectrique suffisamment longue pour absorber l'onde transmise. Applications à l'eau, la pyridine, l'acétate de méthyle, le cyclohexane, le chloroforme et l'acétone.

Le liquide à étudier est placé dans un guide d'ondes rectangulaire, limité du côté du générateur, par une lame mince transparente de mica. La colonne de liquide est considérée comme étant de longueur infinie.

La surface de séparation entre le milieu 1 (air) et le milieu 2 (diélectrique) étant prise comme origine et le sens de propagation de l'onde incidente comme sens positif, les ondes résultantes dans les milieux 1 et 2 ont pour expression

$$E_{1x} = E_0 e^{j\omega t - \gamma'_1 z} + E_1 e^{j\omega t + \gamma'_1 z},$$
$$E_{2x} = E_2 e^{j\omega t - \gamma'_2 z},$$

$\gamma'_i = j(2\pi/\lambda'_i)$ étant la constante de propagation dans le milieu i et λ'_i la longueur d'onde dans le guide pour ce même milieu.

L'expression des conditions limites pour $z = 0$ permet d'obtenir le coefficient de réflexion complexe :

$$r_0 = \frac{E_1}{E_0} = \frac{\gamma'_1 - \gamma'_2}{\gamma'_1 + \gamma'_2} = |r_0| e^{-2j\varphi_0} \quad \text{et} \quad \frac{1 + r_0}{1 - r_0} = \frac{\gamma'_1}{\gamma'_2}.$$

Soit S le taux d'ondes stationnaires :

$$S = \frac{E_{\min}}{E_{\max}} = \frac{|E_0| - |E_1|}{|E_0| + |E_1|} = \frac{1 - |r_0|}{1 + |r_0|}$$

et

$$|r_0| = \frac{1 - S}{1 + S}.$$

Si z_0 est le déplacement d'un minimum du système interférométrique correspondant au remplacement du diélectrique par un réflecteur parfait situé à la place du mica, le déphasage φ_0 s'écrit :

$$2\varphi_0 = \pi - \frac{4\pi}{\lambda'_1} z_0;$$

d'où

$$\frac{1+r_0}{1-r_0}=\frac{\gamma'_1}{\gamma'_2}=\frac{1+j\mathrm{S}\,\mathrm{tg}\,\varphi_0}{s+j\,\mathrm{tg}\,\varphi_0}.$$

La longueur d'onde de coupure λ_c du guide utilisé ne dépend, pour le mode considéré, que de ses caractéristiques géométriques :

$$\gamma_1'^2-\gamma_1^2=\gamma_2'^2-\gamma_2^2=\frac{4\pi^2}{\lambda_c^2},$$

γ_i et λ_i correspondant à la propagation non guidée d'une onde plane dans le milieu i.

En tenant compte de

$$\gamma_2=j\omega\sqrt{\varepsilon_2^*\mu_2^*}$$

et en considérant que les milieux étudiés ne sont pas ferromagnétiques et que le milieu 1 est sans perte :

$$\varepsilon_2^*=\varepsilon_1\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_c}\right)^2+\varepsilon_1\left(\frac{\lambda_1}{\lambda'_1}\right)^2\left(\frac{1-j\mathrm{S}\,\mathrm{tg}\,\frac{2\pi}{\lambda'_1}z_0}{\mathrm{S}-j\,\mathrm{tg}\,\frac{2\pi}{\lambda'_1}z_0}\right)^2.$$

En posant

$$\varepsilon^*=\varepsilon'-j\varepsilon''; \qquad \mathrm{T}=\mathrm{tg}\,\frac{2\pi}{\lambda'_1}z_0; \qquad \mathrm{A}=\frac{\mathrm{S}(1+\mathrm{T}^2)}{\mathrm{S}^2+\mathrm{T}^2}; \qquad \mathrm{B}=\frac{\mathrm{T}(1-\mathrm{S}^2)}{\mathrm{S}^2+\mathrm{T}^2}; \qquad p=\frac{\lambda_1}{\lambda_c};$$

finalement :

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_1}=(1-p^2)(\mathrm{A}^2-\mathrm{B}^2-1)+1,$$
$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_1}=-2(1-p^2)\,\mathrm{AB}.$$

Pour de nombreux liquides une colonne de longueur relativement réduite suffira pour absorber complètement l'onde transmise. Par exemple, dans la bande X, il suffira d'une épaisseur de 2 cm pour l'eau et de 4 cm pour de l'acétone.

Dans le cas particulier où $\mathrm{T}\ll\mathrm{S}$, les relations prennent une forme plus simple :

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_1}\sim(1-p^2)\left(\frac{1}{\mathrm{S}^2}-1\right)+1,$$
$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_1}\sim-2(1-p^2)\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{S}^3}.$$

Dans le cas général, l'utilisation d'abaques pour déterminer S à partir des données expérimentales, d'une part, et ε' et ε'' à partir de S et T d'autre part, supprime pratiquement tous les calculs.

Quelques liquides ont été étudiés en utilisant cette méthode (*) :

Corps (1).	Mesures (2). ε'.	ε''.	ε' (3).
Eau	55,1	29,48	(4)
Pyridine	12,5	0,47	12,3
Acétate de méthyle	6,5	0,70	6,68
Cyclohexane.................	2,0	0,2	2,015
Chloroforme	4,3	0,81	4,72
Acétone.....................	17,5	3,85	20,7

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) L'eau utilisée est de l'eau « permutée ». Les autres corps sont d'origine Merck.

(2) Mesures effectuées à 25°C et à 10^{10} Hz.

(3) A. A. Maryott et E. R. Smith, *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids*, N. B. S. Circular n° 514. (Mesures effectuées à basse fréquence.)

(4) A. von Hippel, *Dielectrics and Materials* (J. Wiley). $\varepsilon' = 55$, $\varepsilon'' = 29,6$. (Mesures effectuées à 10^{10} Hz.)

(*Laboratoire de Physique végétale, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur une critique de l'absorption de Landau.* Note (*) de MM. **Carl F. Wandel** et **Vagn O. Jensen**, présentée par M. André Danjon.

Une critique de l'absorption de Landau récemment prononcée est repoussée dans cette Note.

Dans une Note précédente de J.-F. Denisse [1] l'existence du phénomène de l'absorption de Landau [2] dans la théorie des ondes longitudinales de plasma est mise en doute. La méthode employée dans cette étude consiste à supposer *a priori* l'existence d'une onde de potentiel non amortie et à l'étudier dans le repère mobile qui se déplace avec elle. Denisse observe que dans ce repère certains groupes d'électrons dans un domaine de vitesse limité ne contribuent pas à la charge d'espace dans les endroits où le potentiel exige que leur énergie cinétique soit négative. Cette observation est utilisée pour arriver à un procédé de linéarisation où l'intégrale sur la distribution des électrons dans l'équation de Poisson doit être prise dans le sens d'une partie principale conduisant aux solutions non amorties de Vlasov [3] et à l'équation de dispersion suivante :

$$(1) \qquad 1 = \frac{q_e^2}{mk^2} \, \mathrm{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{v_0} \frac{\partial f_0}{\partial v_0} \, dv_0$$

où nous avons utilisé la même symbolique qu'on trouve dans la note de M. Denisse. Il maintient que ce résultat est contraire à celui obtenu par Landau, qui s'écrit dans sa propre limite :

$$(2) \qquad 1 = \frac{q_e^2}{mk^2} \left[\mathrm{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{v_0} \frac{\partial f_0}{\partial v_0} \, dv_0 + j\pi \left(\frac{\partial f_0}{\partial v_0} \right)_{v_0 = 0} \right],$$

où le second terme provient du contour spécial d'intégration prescrit par Landau.

Cette contradiction apparente est résolue quand on observe que, pour être en accord avec l'hypothèse initiale des conditions stationnaires, il faut aussi que les nombres des électrons qui passent dans les deux directions au point x_0 avec la même vitesse numérique v_0 soient égaux, c'est-à-dire que

$$(3) \qquad f_0(v_0) = f_0(-v_0)$$

dans un intervalle étroit autour de $v_0 = 0$, correspondant aux électrons piégés. Si la limite existe, on a, par suite, nécessairement :

$$(4) \qquad \left(\frac{\partial f_0}{\partial v_0} \right)_{v_0 = 0} = 0.$$

Alors, dans ce cas spécial le résultat de Landau est conforme à celui de Vlasov. Par conséquence, l'analyse de Denisse ne contredit pas l'existence de l'absorption de Landau, elle soutient seulement le fait bien connu qu'il existe aussi des solutions non amorties ([4]).

(*) Séance du 28 mai 1962.

([1]) J.-F. DENISSE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1539.

([2]) L. LANDAU, *J. Phys.* (Moscou), 10, 1946, p. 25.

([3]) A. VLASOV, *J. Phys.* (Moscou), 9, 1945, p. 25.

([4]) I. BERNSTEIN, J. GREENE et M. KRUSKAL, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 546.

(*Centre de Recherches, Risö, Danemark.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Remarques sur l'absorption de Landau des oscillations de plasma.* Note de MM. **Jean-François Denisse** et **Donald McLean**, présentée par M. André Danjon.

On précise certaines critiques formulées dans une Note antérieure (1) sur l'absorption de Landau et l'approximation linéaire dans l'étude des oscillations de plasma.

Dans une Note précédente (1) l'un de nous a indiqué une manière de traiter les équations non linéarisées des oscillations de plasma qui met en évidence, dans le cas particulier d'une onde stationnaire, une certaine prescription pour l'intégration sur le domaine des vitesses des électrons. Une prescription analogue n'existe pas, et n'a d'ailleurs pas lieu d'exister, dans le calcul linéarisé des oscillations de plasma tel qu'il est fait par Van Kampen (2) par exemple. Nous pensons que cette remarque permet de mieux situer les raisons des divergences qui existent entre les résultats des calculs exacts de Bernstein, Green et Kruskal (3) d'une part et les résultats des calculs linéarisés de Van Kampen (2) ou ceux de Landau (4) qui leur sont équivalents. L'existence de ces divergences a d'ailleurs été déjà soulignée, en particulier par Kruskal (5); on peut la préciser de la manière suivante.

Considérons comme en (1) et avec les mêmes notations, une onde de potentiel $\varphi(z)$ non atténuée dans le système de référence où elle est stationnaire; la fonction de distribution des électrons $f(v, z)$ en un point (z, φ) est égale à la fonction de distribution $f_0(v_0, z_0)$ au point de potentiel maximal φ_0, avec $v^2 = v_0^2 - (2q_e/m)(\varphi - \varphi_0)$. Pour une onde stationnaire, $f_0(v_0, z_0)$ est symétrique autour de $v_0 = 0$ dans le domaine $|v_0| < (2q_e/m)(\varphi_m - \varphi_0)$, où φ_m est la valeur minimale du potentiel, et satisfait dans cet intervalle à la condition

$$f_0(v_0) = f_0(-v_0), \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\partial f_0(v_0)}{\partial v_0} = -\frac{\partial f_0(-v_0)}{\partial v_0} \qquad \text{et} \qquad \left.\frac{\partial f_0}{\partial v_0}\right|_{v_0=0} = 0.$$

Dans ces conditions $f(v, z)$ est une fonction continue au voisinage de $v_0 = 0$ ainsi que ses dérivées et l'on peut la considérer comme une condition initiale particulière satisfaisante du problème tel qu'il est posé par Landau (4). Si le potentiel est de faible amplitude, on peut écrire $f(v, z)$ comme cet auteur :

$$f(v, z) = f_{eq}(v) + f_1(v, z), \tag{1}$$

où $f_{eq}(v)$ est une fonction indépendante de z et $f_1(v, z) \ll f_{eq}(v)$. La décomposition de f_1 en série de Fourier conduit à une suite de composantes f_{1k} auxquelles correspondent des potentiels φ_{1k}. Le calcul linéaire de Landau montre alors que toutes les composantes φ_{1k} du potentiel sont atténuées dans le temps avec un coefficient d'atténuation proportionnel à $\partial f_{eq}/\partial v|_{v=0}$. Précisons ici, pour répondre à une critique formulée par Wandel et Jansen (6) que $\partial f_{eq}/\partial v|_{v=0}$ n'a aucune raison d'être nul, car la décomposition (1) peut

être effectuée de façon à peu près arbitraire, bien que $\partial f_0/\partial v_0|_{v=0}$, soit nul. La distinction entre f_0 et f_{eq} est essentielle; ainsi, dans le contexte de la Note ([6]), la véritable contradiction réside dans le fait que le k donné par l'équation (1) est réel tandis que celui donné par l'équation (2) ne l'est pas, car le $\partial f_0/\partial v_0|_{v_0=0}$ de l'équation (2), que nous écrivons $\partial f_{eq}/\partial v|_{v=0}$, n'est pas nul.

On trouve ainsi qu'une onde dont on sait qu'elle est stationnaire, puisqu'elle satisfait ainsi aux équations non linéaires du problème, est représentée en première approximation par une onde atténuée quand on l'étudie par la méthode de Landau à l'aide de l'équation de Boltzmann linéarisée.

On doit sans doute rechercher la solution de ces difficultés dans le fait que la décomposition de φ_k en un développement dont φ_{1k} est le premier terme ([7]), conduit à une série qui n'est pas uniformément convergente; Kruskal ([5]) a déjà fait une suggestion semblable.

Si la méthode de Landau donne une si mauvaise représentation d'une onde stationnaire, on est en droit de considérer avec une certaine méfiance les résultats obtenus par la même méthode dans le cas d'une condition initiale quelconque. Cette disposition d'esprit trouve un certain appui dans la remarque suivante.

En effectuant la décomposition (1), Landau suppose ([4]) que $f_{eq}(v)$ [qu'il désigne dans son article par $f_0(v)$] est la fonction maxwellienne; toutefois dans un plasma où l'on néglige les collisions, la fonction maxwellienne ne jouit pas de propriétés particulières et en fait il est loisible d'effectuer la décomposition (1) en choisissant f_{eq} de façon à peu près arbitraire; il s'ensuit que l'atténuation de l'onde de potentiel qui ne dépend que de $\partial f_{eq}/\partial v|_{v=0}$ est, elle aussi, arbitraire et l'on doit en conclure que, pour des conditions initiales quelconques, le calcul de Landau conduit également, en général, à une mauvaise représentation du comportement futur de l'onde.

Ces considérations purement négatives n'apportent d'ailleurs aucune solution au problème général du comportement des oscillations de plasma; elles ont toutefois l'intérêt, au même titre que ([1]), de préciser les difficultés qu'on rencontre en linéarisant les équations de ces ondes, difficultés qui mettent en question en particulier la possibilité pour plusieurs ondes de se propager indépendamment dans un plasma.

(*) Séance du 28 mai 1962.

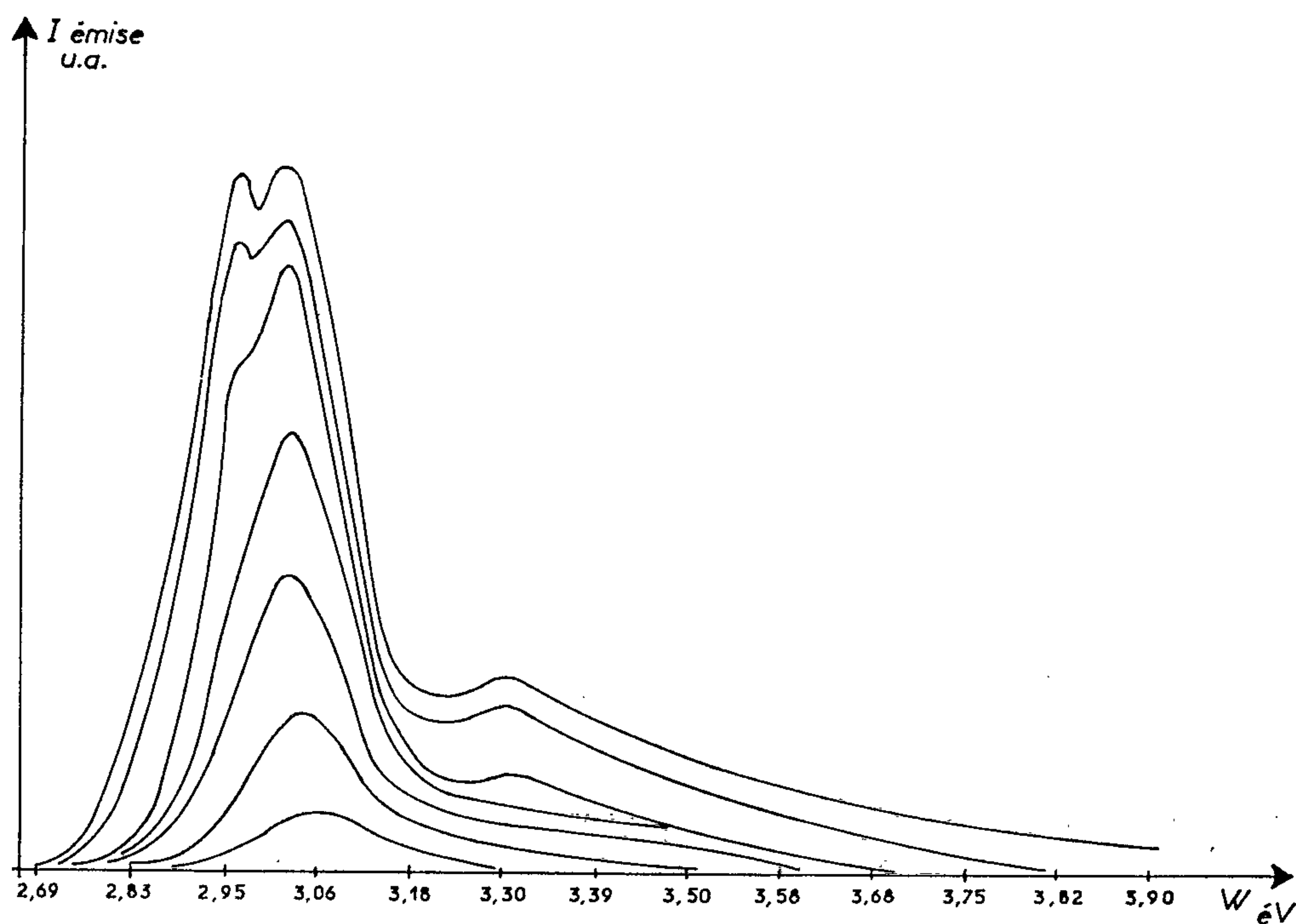
([1]) J.-F. DENISSE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1539.
([2]) N. G. VAN KAMPEN, *Physica*, 21, 1955, p. 949.
([3]) I. BERNSTEIN, J. GREEN et M. KRUSKAL, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 546.
([4]) L. LANDAU, *J. Phys.* (Moscou), 10, 1946, p. 25.
([5]) M. KRUSKAL, *La théorie des gaz neutres et ionisés*, Hermann, Paris, 1960, p. 287.
([6]) C. F. WANDEL et V. O. JANSEN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4156.
([7]) D. MONTGOMERY et D. GORMAN, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 1309.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

LUMINESCENCE. — *Spectres d'excitation et excitation sensibilisée de l'iodure de cadmium activé au plomb.* Note (*) de M. **Gabriel Monod-Herzen** et Mlle **Odile Le Calvez**, présentée par M. Jean Lecomte.

A des températures voisines de 20°C, l'intensité de la luminescence totale d'un échantillon d'iodure de cadmium activé au plomb varie avec sa concentration en activateur et avec la fréquence de la lumière excitatrice comme le montrent les courbes de la figure.

Du côté des faibles fréquences, les courbes paraissent avoir une origine commune, difficile à localiser exactement, mais voisine de 2,69 eV qui est le seuil d'excitation.



Spectres d'excitation de CdI_2 (Pb) pour différentes concentrations d'activateur.

L'énergie de la transition, ayant le plus grand rendement et correspondant au maximum d'émission, est unique pour les concentrations inférieures ou égales à 2.10^{-3}, et se déplace de 3,05 à 3,00 eV, quand la proportion de plomb augmente; mais, dès la concentration de 1.10^{-3}, la courbe expérimentale montre une dissymétrie annonçant un second maximum à 2,94 eV, bien détaché du premier aux concentrations élevées. Nous voyons là se matérialiser la possibilité, signalée par l'un de nous au début de ces recherches [1], de voir un même activateur remplir son rôle de deux manières dans un même corps de base suivant son abon-

dance relative. Le fait que la principale fréquence de vibration de l'ion Pb^+ corresponde à une énergie de 3,03 eV, située précisément dans la zone du maximum d'excitation, fait penser que cet ion joue un rôle dans l'apparition de ce maximum.

D'autre part, on constate que, pour des concentrations égales ou supérieures à 2.10^{-3}, il apparaît un troisième maximum pour une énergie de 3,31 eV, correspondant à la fréquence pour laquelle l'absorption de l'iodure de cadmium non activé devient totale. Or cette luminescence, à la température de nos expériences, n'est pas décelable avec le montage employé. Ce troisième maximum paraît donc le résultat d'une sensibilisation de l'iodure de cadmium, liée à l'apparition du second complexe luminogène à base de plomb : ce dernier corps manifesterait ainsi son action de trois manières dans un même réseau cristallin.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) S. Schlivitch et G. Monod-Herzen, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2071.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Analyse multidimensionnelle des rayonnements émis lors de la capture résonnante des neutrons dans divers noyaux.* Note (*) de MM. **Jean Julien, Vinh-Dinh Huynh, Joseph Morgenstern** et **Francis Netter**, transmise par M. Francis Perrin.

Une première utilisation d'un sélecteur multidimensionnel de temps-de-vol et amplitude à 64 000 canaux démontre les riches possibilités de cet appareillage pour étudier les caractéristiques de la capture résonnante des neutrons par les noyaux : attribution isotopique, attribution de spin, recherche de résonances de type *p*, etc.

Le sélecteur multidimensionnel de temps-de-vol et amplitude conçu et réalisé par M. Amram et ses collaborateurs (1) suivant les principes définis par M. Pagès (2) a été utilisé à des expériences de capture radiative résonnante effectuées à l'accélérateur linéaire à électrons de Saclay. La plupart des mesures ont été faites avec des impulsions de largeur de 0,5 μs et une base de parcours de 14,7 m; certaines ont été précisées avec une base de parcours de 53 m. Dans tous les cas les canaux de temps-de-vol ont été choisis de largeur 0,2 μs. Parmi les diverses combinaisons possibles des 65 536 canaux disponibles, la structure généralement utilisée comportait 128 canaux d'analyse de l'amplitude des impulsions, traduisant l'énergie des transitions radiatives étudiées, et 512 canaux d'analyse du temps-de-vol des neutrons répartis en huit zones d'examen consécutives ou disjointes au choix.

Les détecteurs sont des cristaux scintillants de NaI(Tl) de 12,7 cm de diamètre et 15 cm de longueur.

L'analyse a porté essentiellement sur les rayonnements γ de basse énergie rendant compte surtout des transitions radiatives entre les premiers niveaux excités et le niveau fondamental du noyau composé formé et sur les rayonnements γ de haute énergie émis à partir du niveau excité de formation du noyau composé et allant au niveau fondamental ou aux premiers niveaux excités.

Les résultats qui seront précisés au cours des expériences ultérieures sont illustrés par les applications suivantes :

1. *Attribution isotopique des résonances.* — La mise en évidence de transitions radiatives de basse énergie caractéristiques d'un isotope donné ou la présence de transitions radiatives d'énergie suffisamment élevée compatibles seulement avec l'énergie de liaison d'un neutron avec un des isotopes constituant la cible permettent l'attribution isotopique de certaines résonances.

A titre d'illustration, les attributions isotopiques déjà connues des premières résonances de molybdène, argent, néodyme et platine ont été retrouvées. En examinant des résonances situées à des énergies de neutrons plus élevées, de nouvelles attributions ont été effectuées pour l'argent et le néodyme.

Les résonances aux énergies de neutrons de 144,3, 147 et 170 eV sont attribuées à ^{107}Ag, celles aux énergies de 139,9 et 173,4 eV à ^{109}Ag. De même, on attribue la résonance à 79,7 eV à ^{143}Nd et la résonance déjà connue à 156 eV apparaît comme un ensemble de trois résonances.

La figure 1 donne un exemple relatif au néodyme.

La figure 2 montre l'allure différente des spectres d'amplitude de basse énergie pour ^{195}Pt et ^{198}Pt.

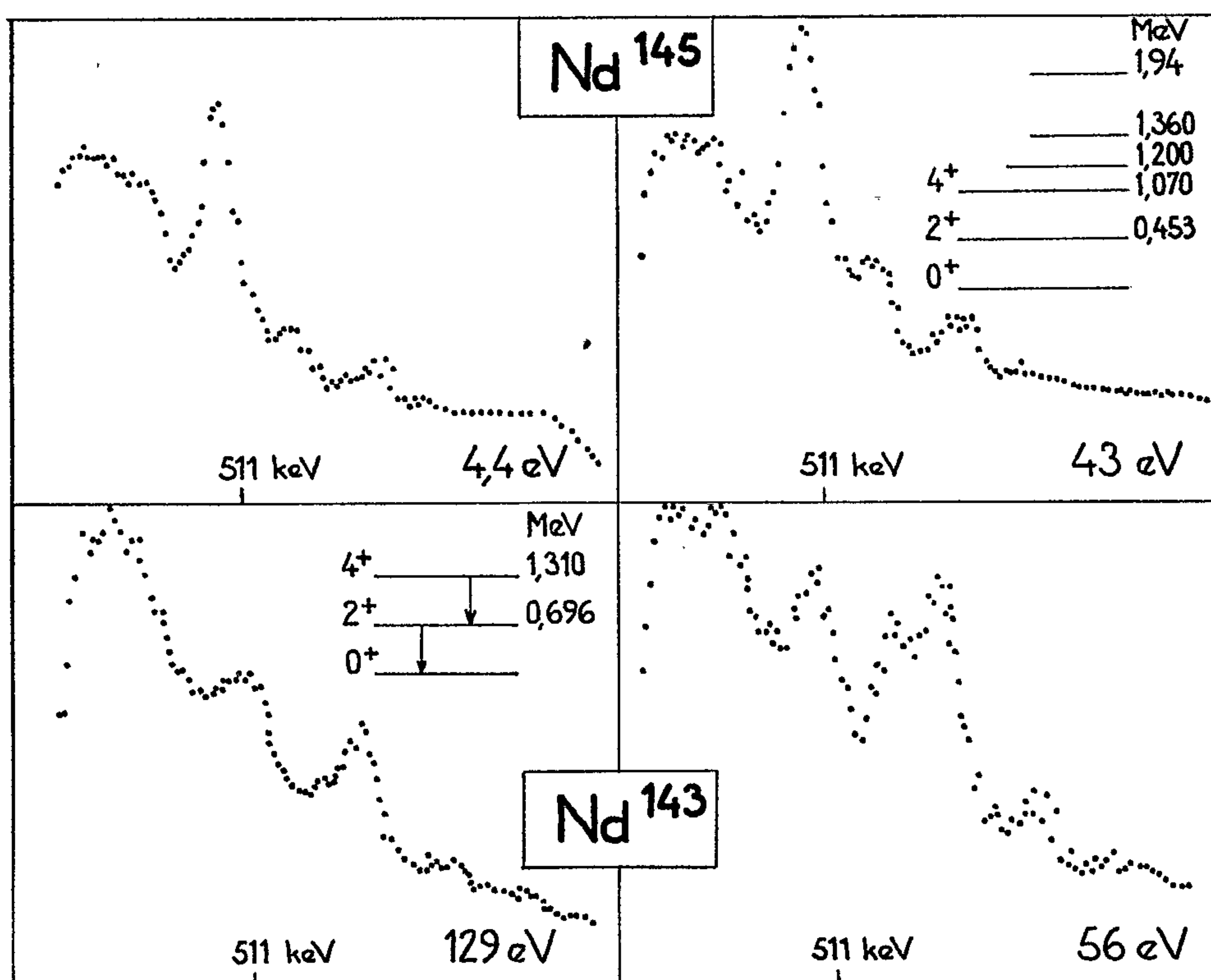


Fig. 1. — Attribution isotopique des résonances du néodyme par considération des rayonnements γ de basse énergie émis lors de la capture de neutrons dans certaines résonances.

2. *Attribution du spin de résonances.* — Citons à titre d'exemple le cas du noyau cible sélénium, dont l'isotope ^{77}Se a le spin 1/2. Le noyau composé ^{78}Se formé par la capture radiative d'un neutron *s* a le spin 0 ou 1 dans son état excité et la parité négative, alors que l'état fondamental est 0^+ et les premiers niveaux excités sont 2^+. L'énergie de liaison libérée est supérieure à 10 MeV pour ce seul isotope. La mise en évidence d'une transition radiative intense de plus de 10 MeV ne s'explique que dans l'hypothèse d'une transition électrique dipolaire et permet d'attribuer à la résonance considérée le spin 1. C'est ainsi que la résonance de ^{77}Se à 339 eV est classée dans cette catégorie, de même que l'est presque certainement la résonance à 1256 eV et qu'il y a une forte tendance à y adjoindre les résonances à 287 et 1480 eV.

3. *Recherche de résonances de type p.* — Citons ici l'exemple du zirconium dans lequel l'isotope ^{91}Zr de spin 5/2 et parité positive donne, par capture d'un neutron *s*, un état du noyau composé ^{92}Zr de parité positive alors que la capture d'un neutron *p* donne un état de parité négative. L'état fondamental de ^{92}Zr étant de spin 0, parité positive, on conçoit la possibilité,

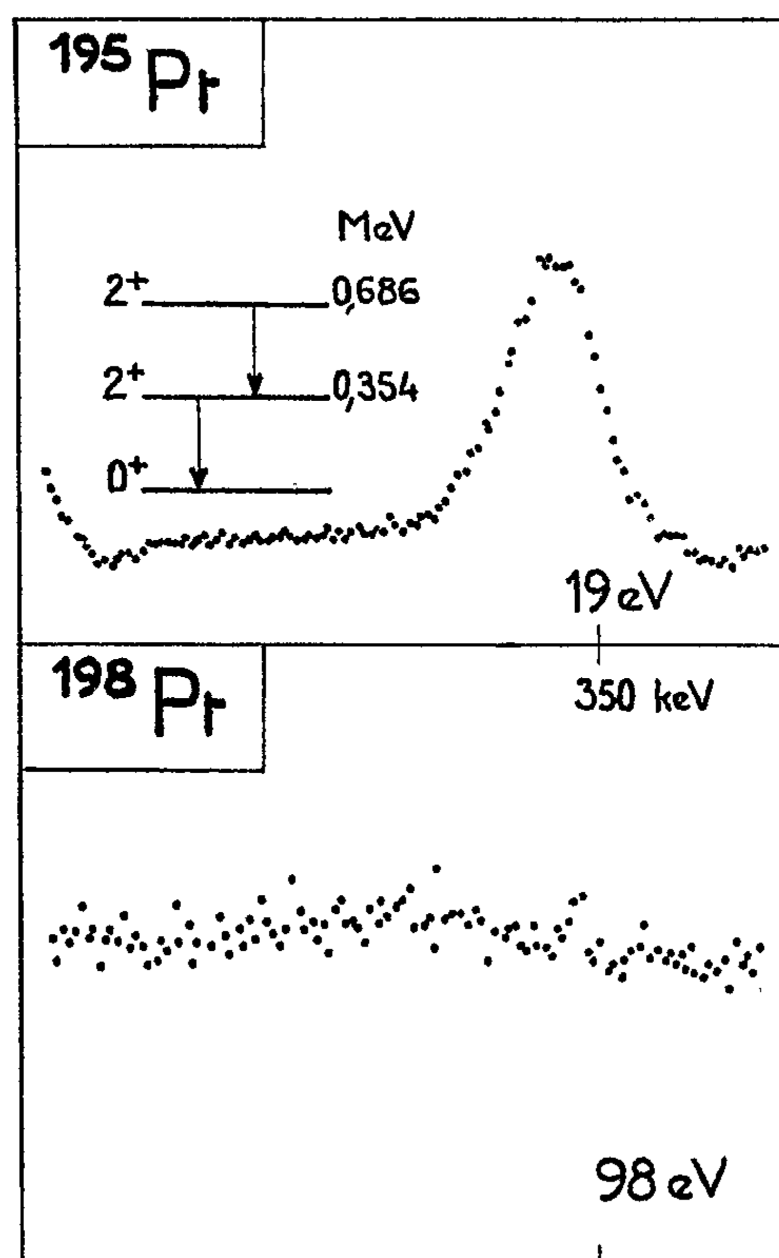


Fig. 2. — Spectres des rayonnements γ de basse énergie pour la résonance de ^{195}Pt à 19 eV et de ^{198}Pt à 98 eV.

dans le cas de la capture d'un neutron *p*, de mettre en évidence une transition intense, de type dipolaire électrique, du niveau de formation jusqu'au fondamental. Cette transition d'environ 8,5 MeV a été effectivement observée, de façon particulièrement nette pour trois résonances de zirconium aux énergies de neutrons de 1933, 1991 et 4 320 eV.

D'autres applications sont dès à présent envisagées, et notamment l'étude systématique de la statistique des largeurs partielles de transition radiative de résonance en résonance.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) Y. AMRAM, *Symposium d'Électronique nucléaire*, A. I. E. A., Belgrade, mai 1961, N. E./220.

(2) A. PAGÈS, *Colloque d'Électronique*, Grenoble, 1961.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de la complexation de quelques amines par divers solvants oxygénés ou azotés.* Note (*) de Mme **Claude Giessner-Prettre**, transmise par M. Jean Lecomte.

L'étude par résonance magnétique nucléaire du proton du groupement NH d'un certain nombre d'amines montre : 1° que diverses amines aromatiques donnent des déplacements sensiblement égaux pour un même solvant; 2° que les amines aliphatiques conduisent, pour un même solvant, à des déplacements beaucoup plus faibles que les aromatiques; 3° que la triéthylamine se caractérise par un mécanisme de complexation particulier.

Après l'étude de l'autoassociation puis des effets π intermoléculaires de quelques amines [1], nous avons examiné, par résonance magnétique nucléaire (25 MHz, repère interne) *le déplacement de la raie* NH de différentes amines (aniline, ortho et métachloroanilines, ortho et métatoluidines, N-méthylaniline, allylamine et éthylènediamine) *sous l'action de solvants complexants.*

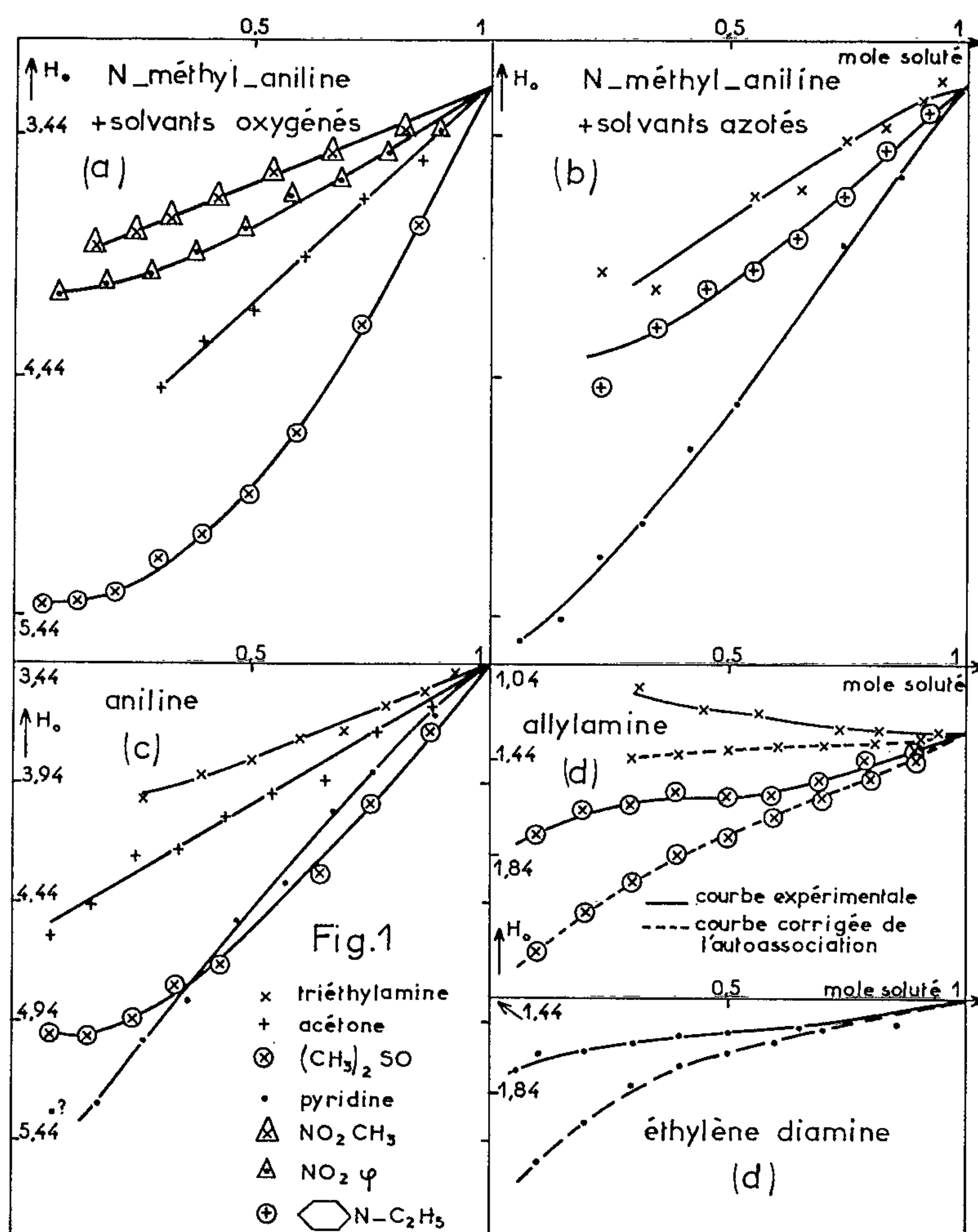
Pour les amines aromatiques, les courbes données ne sont corrigées ni de l'autoassociation de ces amines, ni de l'effet π du cycle aromatique sur le repère interne ou sur la raie NH elle-même. Par contre, pour les amines aliphatiques, les courbes sont corrigées de l'autoassociation (dans ce dernier cas, la figure 1 *d* donne les deux courbes).

Complexation d'amines aromatiques. — Tous les déplacements obtenus pour les amines aromatiques dans un même solvant sont très voisins (comparer les figures 1 *c* et 2). Seule, la N-méthylaniline donne des déplacements plus importants (*fig.* 1 *a* et 1 *b*).

Contrairement aux résultats obtenus pour l'eau par G. Mavel [2], les courbes de complexation des *amines aromatiques dans l'acétone et le diméthylsulfoxyde* (*fig.* 1 *a*, 1 *c*, 2 *a* et 2 *b*) *sont nettement différentes.* Cette différence tient vraisemblablement à la différence de basicité des groupements C=O et S=O, différence à laquelle le groupement NH serait plus sensible puisqu'ici il n'y a pas de phénomène de désassociation qui vienne se superposer à la complexation; cette interprétation est en accord avec les résultats obtenus pour $CHCl_3$ dissous dans les mêmes solvants [3].

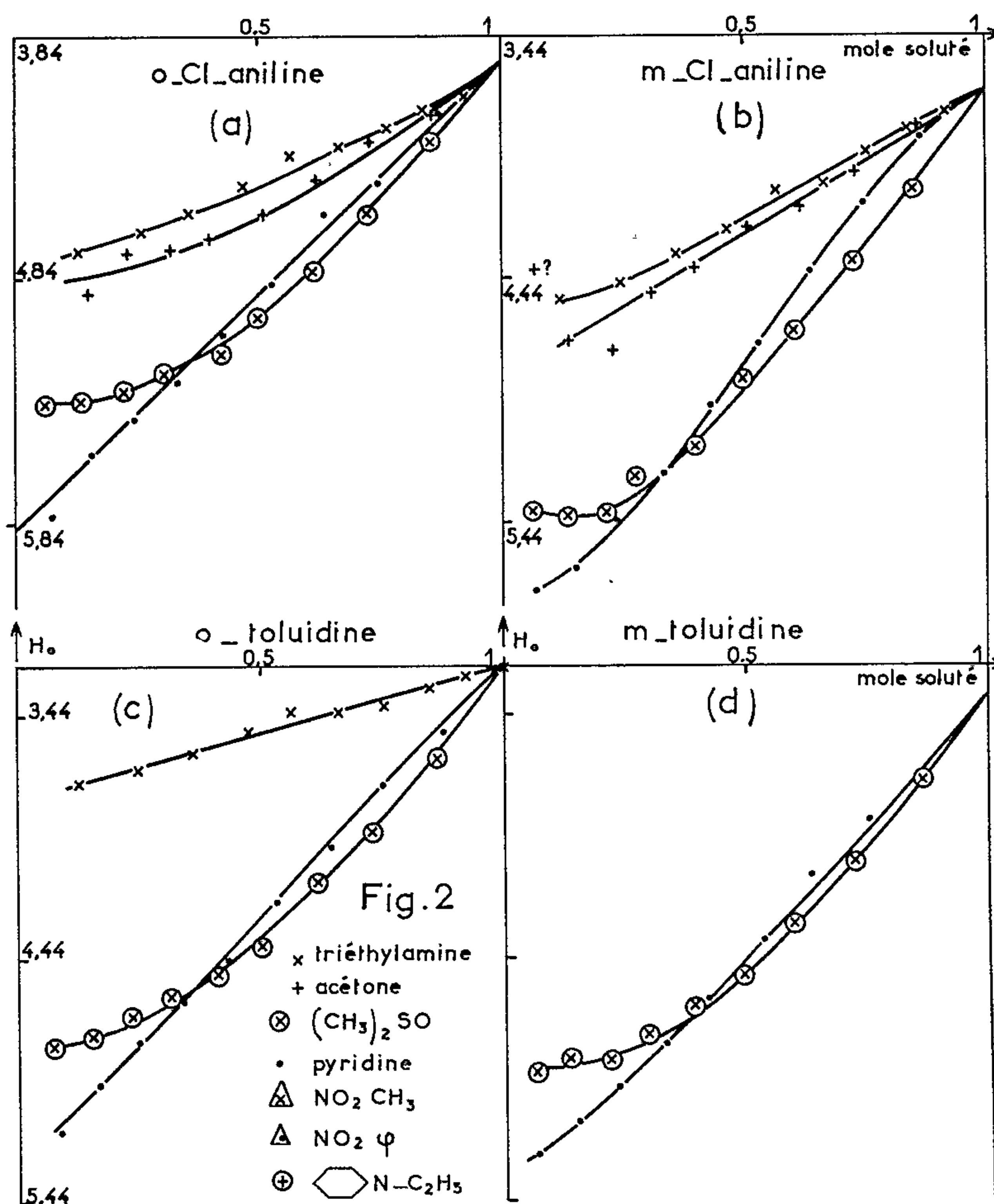
Complexation d'amines aliphatiques. — Le NH des amines aliphatiques (dans les solvants avec lesquels elles ne réagissent pas) donne des déplacements *beaucoup plus faibles que ceux des amines aromatiques* (*fig.* 1 *d*). Ce résultat se montre en accord avec le fait que la basicité de ces amines est beaucoup plus grande et que, par conséquent, les hydrogènes fixés sur l'azote sont beaucoup moins mobiles. D'autre part, la forme des courbes apparaît assez inattendue.

Complexation par la triéthylamine. — La déplacement de la raie NH (de l'aniline par exemple), est très faible dans la triéthylamine, par rapport à celui obtenu dans la pyridine (*fig.* 1), résultat inattendu, même en tenant compte des empêchements stériques qui pourraient entrer en jeu. Le mécanisme de la complexation dans la triéthylamine semble être totalement différent de celui qui intervient dans la pyridine. En effet, par dilution



dans la triéthylamine, on observe un élargissement de la raie NH de l'aniline; la largeur de cette raie devient du même ordre de grandeur que celle des raies NH des amides. De plus, dans le cas de la N-méthylaniline, ce phénomène s'accompagne d'un dédoublement de la raie NCH_3, ce dédoublement est dû à l'apparition du couplage avec le groupement NH (Il s'agit bien d'un couplage J, car la distance entre les deux raies est de 5 Hz environ, que le spectre soit enregistré à 25 ou 60 MHz). L'élargissement des raies NH et l'apparition du couplage s'accordent à montrer que dans ce cas la complexation bloque les échanges des hydrogènes fixés sur l'azote.

Seule la triéthylamine donne ce phénomène parmi tous les solvants de basicité comparable que nous avons utilisés (diéthylamine, N-éthyl-pipéridine, N-méthylmorpholine, tri-*n*-propylamine); par contre, tous donnent des déplacements plus importants de la raie NH.



(*) Séance du 4 juin 1962.

([1]) Mme C. Giessner-Prettre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3238.

([2]) M. G. Mavel, *Thèse*, Paris, 1960.

([3]) Mlle M. Martin, *Thèse*, Paris, 1961.

(Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Sorbonne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la dissolution d'oxygène dans le réseau métallique au cours de l'oxydation du zirconium à hautes températures.* Note (*) de MM. **Jean Debuigne** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présente Note a pour but de montrer qu'au cours de l'oxydation du zirconium pur [1], à hautes températures (600-850°C), sous oxygène sec, il se superpose à la croissance d'un film de zircone monoclinique [2] une diffusion très notable de l'oxygène dans le métal sous-jacent et dont l'une des conséquences principales est la fragilisation de ce dernier.

Nous présentons (tableau I) pour différents temps d'oxydation à diverses températures, les valeurs des gains de masse d'éprouvettes oxydées et des épaisseurs de la couche d'oxyde mesurées au microscope. En supposant que le film d'oxyde possède la composition stœchiométrique ZrO_2, on calcule la masse d'oxygène M_1 existant dans le film d'oxyde et par différence, la masse d'oxygène M_2 dissous dans le métal. Ces valeurs montrent ainsi que pour les températures les plus élevées d'oxydation en phase α du zirconium, la moitié de l'oxygène absorbé par l'échantillon se trouve en solution solide dans le réseau métallique. L'importance relative de la quantité d'oxygène dissous dans le métal croît en fonction du temps et d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. En principe, si les phénomènes de diffusion d'oxygène à travers la couche d'oxyde d'une part, au sein du métal d'autre part, obéissaient aux équations classiques de la diffusion, c'est-à-dire suivant une loi en racine carrée du temps, le rapport M_1/M_2 devrait être constant pour une même température, si toutefois l'état d'équilibre était atteint.

Tableau I.

Température (°C).	Temps.	Épaisseur d'oxyde (μ).	Gain de masse total (mg/cm²).	M_1 (mg/cm²).	M_2 (mg/cm²).	$\frac{M_1}{M_2}$.	Pénétration d'oxygène (μ).
850	6 h	15 + 0,6	3,71 ± 0,1	2,24	1,46	1,53	150
	24 h	20 ± 0,6	6,71 ± 0,2	2,98	3,73	0,8	350
800	6 h 25 mn	10,9 ± 0,6	2,35 ± 0,05	1,62	0,72	2,24	65
	22 h 55 »	17 ± 0,4	4,15 ± 0,15	2,53	1,62	1,56	150
	78 h 45 »	28 ± 0,6	7 ± 0,2	4,17	2,85	1,46	250
750	7 h 30 »	9,3	1,87 ± 0,07	1,39	0,47	2,9	45
	23 h 05 »	13,2	3,15 ± 0,02	1,97	1,18	1,7	100
700	2 h 45 »	4,5	0,66 ± 0,07	0,67	0,06	11	18
	16 h 25 »	8,4 ± 0,8	1,50 ± 0,03	1,25	0,25	5	25
	447 h	23	6,76 ± 0,16	3,42	3,34	1	300
668	40 h 40 mn	10 ± 0,9	1,73 ± 0,02	1,49	0,24	6,2	26
	92 h 35 »	14,6 ± 0,9	2,63 ± 0,02	2,17	0,46	4,7	47

On sait que l'oxygène est soluble dans le zirconium α, jusqu'à environ 29 atomes % ([3]). Des mesures de paramètres par rayons X, effectuées sur la zone métallique adjacente à l'oxyde, nous ont permis d'évaluer



Fig. 1. — Fractographie de la zone de diffusion (zirconium oxydé 161 h à 850°C) (G × 370).



Fig. 2. — Interface métal-oxyde : fracture du métal et de la couche d'oxyde (zirconium oxydé 24 h à 850°C) (G × 1000).

une teneur en oxygène proche de cette valeur [(4), (5)]. En effet, à l'équilibre, doivent se trouver en contact, à l'interface métal-oxyde, une zone métallique saturée en oxygène et de la zircone non stœchiométrique, lacunaire en oxygène.

La pénétration d'oxygène dans le réseau métallique altère profondément les propriétés mécaniques du métal sous-jacent. Des fissures perpendiculaires à l'interface métal-oxyde se forment au cours de l'oxydation, dans la zone de diffusion, par suite des tensions importantes auxquelles est soumis le métal de la part de l'oxyde. La profondeur de pénétration de l'oxygène peut être déterminée par des mesures de microdureté (tableau I) : ainsi dans le cas d'un zirconium oxydé 24 h à 850°C (épaisseur d'oxyde : 20 μ), la valeur normale de la microdureté ne se retrouve qu'à une profondeur de 350 μ.

Des essais de traction ou compression, sur des éprouvettes de zirconium oxydées, nous ont montré que la zone métallique superficielle contaminée par l'oxygène était absolument dépourvue de toute plasticité. Les grains de ces régions ne présentent aucune trace de glissement ou de macles, modes de déformation habituelle du zirconium pur. Au cours des essais de déformation ces zones se fracturent avec projection de particules de métal. Les fractographies obtenues ont l'aspect typique d'une rupture fragile (rupture en rivières) (*fig.* 1, zirconium oxydé 161 h à 850°C). La figure 2 prise sur la tranche d'un échantillon oxydé 24 h à 850°C montre l'arrachement du métal dans la zone enrichie en oxygène. Une partie de la couche d'oxyde surmontant le métal a été également arrachée : la structure interne de l'oxyde a un aspect fibreux, la direction générale des fibres étant perpendiculaire à l'interface.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) Analyse du zirconium (concentration en poids. 10^6) : O = 300; N = 15; H = 5; C = 150; P = < 75; Si = 4; B < 0,5; Al = 50; Ca < 25; Cr = 40; Co < 4; Cu = 7; Fe = 120; Mg < 20; Mn = 17; Mo < 10; Ni = 5; Pb = 5; Na < 25; Ti < 20; V < 10.

(2) J. Debuigne et P. Lehr, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3710.

(3) R. F. Domagala et D. S. Mc Pherson, *J. Metals*, 6, 1954, p. 238.

(4) B. D. Lichter, *Trans. A.I.M.E.*, 218, 1960, p. 1015.

(5) G. Sainfort, R. Jacquesson et P. Laurent, *Colloque sur la diffusion à l'état solide*, C. E. N. de Saclay, juillet 1958.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les fluoborates anhydres des métaux alcalino-terreux.* Note (*) de MM. **Robert de Pape** et **Jean Ravez**, présentée par M. Paul Pascal.

Les fluoborates anhydres de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium ont été obtenus par action, soit de BF_3, soit de $(C_2H_5)_2O \rightarrow BF_3$ sur les fluorures. Les deux sels $Sr(BF_4)_2$ et $Ca(BF_4)_2$ sont isotypiques, les paramètres de leur maille orthorhombique ont été déterminés. Leur stabilité thermique est d'autant plus grande que le rayon du cation est plus élevé.

Plusieurs auteurs ont préparé des fluoborates alcalino-terreux sous forme hydratée, par action de l'acide fluoborique sur les carbonates ou les hydroxydes : à 2 molécules d'eau pour le baryum, 4 pour le strontium, 2 ou 5 pour le calcium, 6 ou 7 pour le magnésium. (H. Funk et F. Binder) (1) (E. Wilke-Dorfurt et G. Balz) (2). Leur déshydratation à chaud ou sous pression réduite s'accompagne d'une hydrolyse, d'autant plus notable que le cation est plus léger. La préparation de $Ca(BF_4)_2$ anhydre, par action de l'éthérate de fluorure de bore sur CaF_2 en présence de cyclohexane à l'ébullition (R. Paris, G. Tridot et J. F. Laurent) (3) ne donne dans les meilleures conditions qu'un rendement de 72 % par rapport à CaF_2.

Nous avons obtenu des composés anhydres par deux voies différentes :

1. *Action sur le fluorure, de* BF_3 *gazeux sous pression atmosphérique.* — L'étude analytique et radiocristallographique montre qu'à 350 et 300°C, on obtient respectivement $Ba(BF_4)_2$ et $Sr(BF_4)_2$ purs. Mais pour la préparation de $Ca(BF_4)_2$, la méthode donne à 230°C un rendement optimal de 33 % seulement, malgré l'utilisation de CaF_2 fraîchement précipité.

2. *Action à 160°C, en tube scellé, d'un excès d'éthérate de trifluorure de bore sur le fluorure.* — La transformation du fluorure en fluoborate est totale pour les trois éléments précédents.

Aucun de ces deux modes de préparation n'était applicable au fluoborate de magnésium, en raison de sa grande instabilité thermique. Nous avons toutefois réussi à le préparer mélangé au fluorure, par action d'une solution benzénique de BF_3 sur MgF_2 à 20°C; après 72 h, le taux de transformation est de 44 %.

Le tableau I résumant les diagrammes Debye-Scherrer montre que les fluoborates de strontium et de calcium sont isotypes; grâce à cette propriété, leurs spectres ont été indexés pour des mailles orthorhombiques :

[$a = 9,55$; $b = 9,23$; $c = 13,80$ pour $Sr(BF_4)_2$ à 0,01 Å près; $a = 9,265$; $b = 8,940$; $c = 13,345$ Å pour $Ca(BF_4)_2$, à 0,005 Å près].

On sait que les fluoborates alcalins sont isotypes des perchlorates et permanganates correspondants. Il ne semble pas en être de même pour les composés alcalino-terreux.

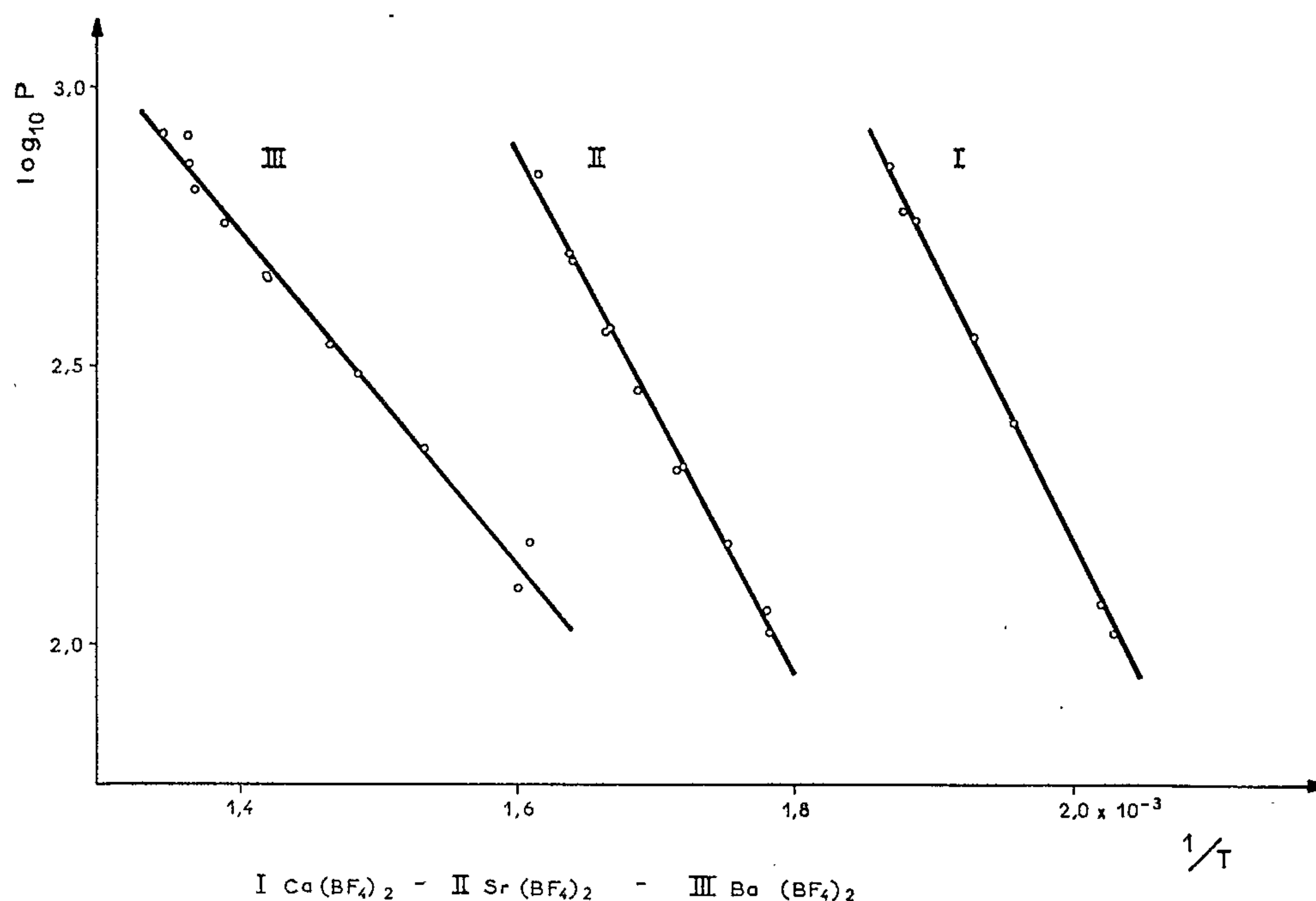
TABLEAU I.

$Ba(BF_4)_2$.		$Sr(BF_4)_2$.			$Ca(BF_4)_2$.			$Mg(BF_4)_2$.	
d.	I.	*hkl.*	*d.*	I.	*hkl.*	*d.*	I.	*d.*	I.
5,794	72	002	6,895	28	002	6,688	100	8,712	12
4,565	49	111	5,978	11	111	5,783	37	6,588	30
4,373	54	102	5,604	14	102	5,420	12	4,854	50
3,434	100	200	4,776	100	200	4,633	57	4,544	5
3,041	173	020	4,615	38	020	4,454	38	3,675	3
2,999	30	–	–	–	021	4,220	12	3,440	70
2,959	45	–	–	–	210	4,102	6	3,332	100
2,941	30	211	4,050	15	211	3,927	38	3,203	90
2,488	19	–	–	–	202	3,806	18	2,892	2
2,375	19	113	3,779	10	113 }	3,686	43	{ 2,609	20
2,290	12	–	–	–	022 }			{ 2,511	15
2,240	3	–	–	–	212	3,496	18	2,417	35
2,225	18	122	3.555	46	122	3.440	50	2,316	25
2,211	52	004	3,450	13	004	3,336	12	2,050	80
2,177	70	220 }	3,320	57	{ 220 }	3,208	63	{ 1,967	2
2,147	12	203 }			{ 203 }			{ 1,901	4
2,114	18	104	3,246	12	104	3,142	15	1,661	10
2,099	52	030	3,058	15	030	2,965	23	1,608	2
2,069	33	222	2,990	8	222	2,892	16	1,509	6
1,985	14	–	–	–	302	2,861	26	1,471	5
1,922	21	131	2,830	32	131	2,757	12	1,442	8
1,892	23	204	2,787	9	204	2,708	5	–	–
1,869	19	005	2,762	21	005	2,667	6	–	–
1,721	6	–	2,693	8	–	2,592	18	–	–
1,690	26	–	2,650	9	–	–	–	–	–
1,649	15	–	2,450	9	–	2,337	18	–	–
1,583	9	–	2,389	8	–	2,269	3	–	–
1,569	16	–	2,341	5	–	–	–	–	–
1,529	9	–	2,303	14	–	–	–	–	–
1,513	16	–	2,272	24	–	2,206	26	–	–
1,489	13	–	2,226	5	–	2,160	12	–	–
1,477	9	–	2,172	41	–	2,103	44	–	–
1,463	12	–	2,124	18	–	2,053	25	–	
1,451	6	–	2,103	8	–	2,032	11	–	–
1,384	4		2,068	49	–	2,000	82		–
1,358	15	–	2,007	8	–	1,961	4	–	–
1,333	3	–	1,921	24	–	1,861	25	–	–
1,320	8	–	1,890	28	–	1,827	25	–	–

Les masses spécifiques sont respectivement de 3,638±0,004, 2,786±0,004 et 2, 560 ± 0,003 g/cm³ pour les sels de baryum, strontium et calcium; les volumes calculés correspondent à huit groupements $Sr(BF_4)_2$ ou $Ca(BF_4)_2$ par maille.

La dissociation thermique a été étudiée pour $Ba(BF_4)_2$ et $Sr(BF_4)_2$, tant par décomposition du fluoborate que par combinaison de BF_3 et du fluorure.

Dans le cas de $Ca(BF_4)_2$, seule la première méthode a pu être utilisée, la formation à partir de ses constituants s'avérant très lente (2 000 h au moins à 230°C). La dissociation de $Mg(BF_4)_2$ est notable dès 80°C, mais l'extrême lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre aux basses températures n'a pas permis d'investigation systématique.



I $Ca(BF_4)_2$ - II $Sr(BF_4)_2$ - III $Ba(BF_4)_2$

Les équilibres de dissociation de $Ba(BF_4)_2$, $Sr(BF_4)_2$ et $Ca(BF_4)_2$ sont monovariants. La figure montre que le logarithme de la tension de dissociation varie linéairement avec l'inverse de la température absolue. Les enthalpies de formation ont été déterminées par la méthode de Vant'Hoff. A 0,5 kcal près, elles sont respectivement de 27,6, 43,2 et 46,6 kcal.

Comme leurs homologues alcalins, les fluoborates alcalino-terreux sont thermiquement d'autant plus stables que le rayon ionique du cation correspondant est plus élevé.

(*) Séance du 4 juin 1962.

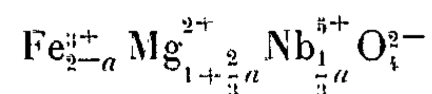
(1) FUNK et BINDER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 155, 1926, p. 327.
(2) WILKE-DORFURT et BALZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 159, 1927, p. 197.
(3) R. PARIS, G. TRIDOT et J. F. LAURENT, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1954, p. 142.

(*Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Fe_2MgO_4-$Nb_2Mg_7O_{12}$. Note (*) de MM. **Jean-Claude Tellier** et **Maurice Lensen**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés du type spinelle contenant des cations pentavalent et bivalent, ont été peu étudiés. Dulac et Durif ([1]) ont préparé deux antimoniates spinelles de formule $Sb_2Co_7O_{12}$ et $Sb_2Zn_7O_{12}$, et donné leurs caractéristiques cristallines et la répartition atomique.

Nous avons entrepris l'étude générale des spinelles 5-1 et de leurs solutions solides avec les ferrites correspondants. Dans le cas où les cations pentavalent et bivalent sont respectivement le niobium et le magnésium, la formule générale peut s'écrire :



$$Fe^{3+}_{2-a}\,Mg^{2+}_{1+\frac{2}{3}a}\,Nb^{5+}_{\frac{1}{3}a}\,O^{2-}_{4}$$

en désignant par a le taux de substitution $0 \leqq a \leqq 2$.

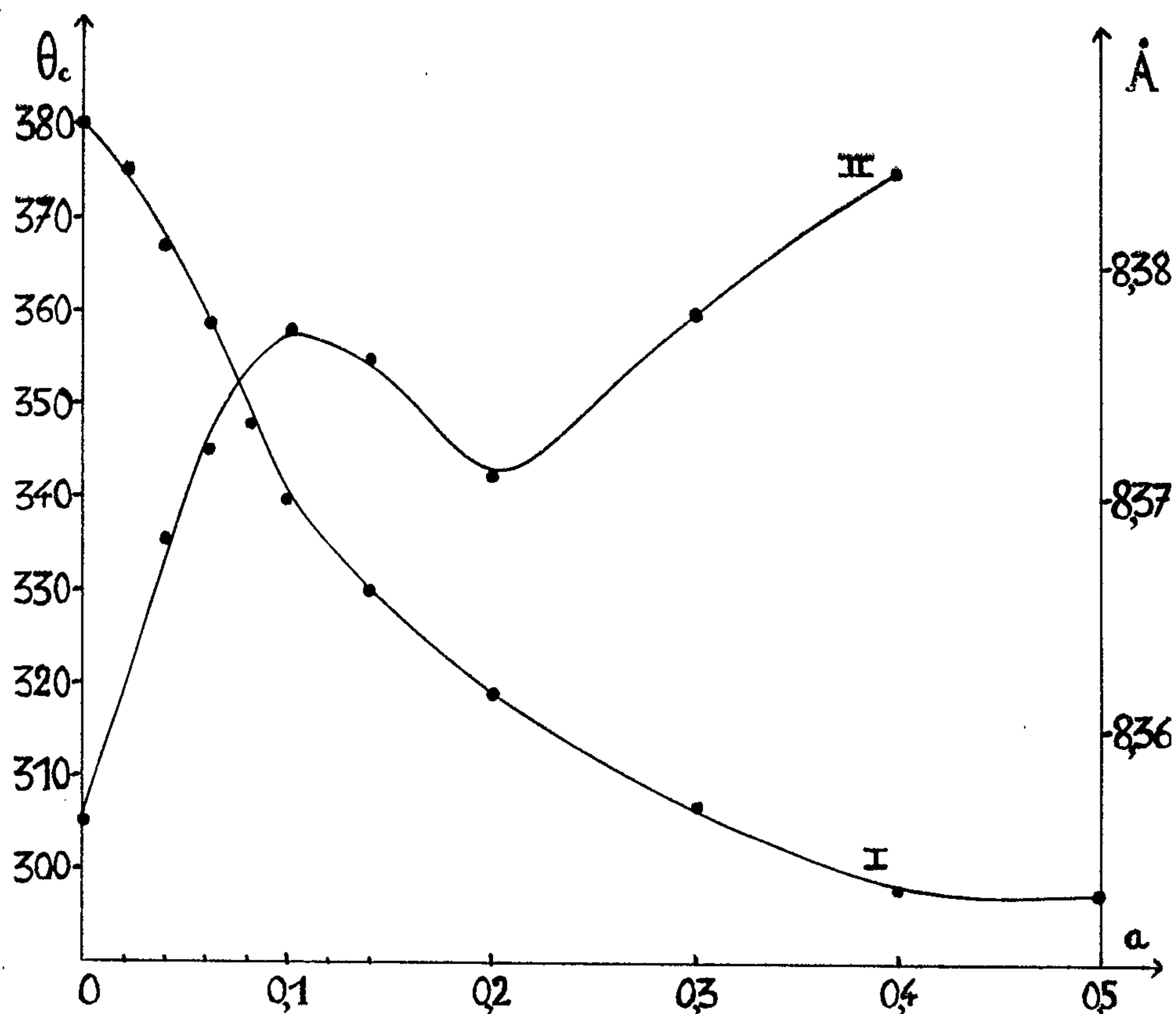
Nous avons préparé ces solutions solides à partir de Fe_2O_3, Nb_2O_5 et MgO pris en proportions calculées. Ces mélanges sont calcinés à une température voisine de 1200°C. Plusieurs recuits d'une durée totale de quelques semaines, séparés par des broyages d'homogénéisation, sont nécessaires pour obtenir une réaction complète. Ces échantillons ont été étudiés par analyse radiocristallographique et thermomagnétique. Ils sont tous du type spinelle pour un taux de substitution compris entre 0 et 0,4. Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau suivant et les courbes de la figure en donnent les représentations graphiques. En fonction du taux de substitution, la courbe I représente la variation de la température de Curie et la courbe II les variations de paramètre, pour les produits refroidis lentement.

a.	Température du point de Curie (°C).	Paramètre (Å).
0	380	8,356
0,02	375	-
0,04	367	8,368
0,06	359	8,372
0,08	348	-
0,1	340	8,377
0,14	330	8,376
0,2	319	8,371
0,3	307	8,378
0,4	298	8,384
0,5	298	-

Cette étude nous permet de poser les conclusions suivantes :

a. Le spinelle $Mg_7Nb_2O_{12}$ ne semble pas exister à l'état pur dans les conditions de préparation adoptées.

b. Nous obtenons avec le ferrite de magnésium Fe_2O_4Mg une série de solutions solides, la limite de substitution correspondant à $a = 0{,}4$.



c. La courbe de variation des températures de point de Curie présente un point d'inflexion pour $a = 0{,}1$. Ce changement d'allure et le maximum observé dans la courbe de variation des paramètres ont probablement pour cause une répartition différente des cations dans les sites A et B en fonction du taux de substitution. Cette hypothèse est en cours de vérification par des mesures d'intensité des raies de diffraction X et des déterminations de moments magnétiques à saturation.

L'étude des systèmes $Mg_7Ta_2O_{12}$, $Ni_7Nb_2O_{12}$ et $Ni_7Ta_2O_{12}$, actuellement en cours, conduit à des résultats analogues.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) J. DULAC et A. DURIF, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 747.

(*Laboratoire de Travaux pratiques de Chimie minérale, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouveaux composés de valence inférieure du tungstène en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Pierre Souchay** et Mme **Claude Tourné**, présentée par M. Georges Chaudron.

On peut réduire sur cathode en mercure les solutions métatungstiques en milieu acide jusqu'au stade W^{III}; les composés formés sont très différents de ceux issus des tungstates ordinaires. A faible concentration, on obtient les produits correspondant à des additions de 21, 26, 31, 36 électrons par ion métatungstique (à 12 W). Leur caractère anionique ou cationique est déterminé par échangeurs d'ions.

En milieu acide (H Cl 8 N), le tungstate de sodium présente deux vagues polarographiques de réduction, correspondant aux stades successifs $W^{VI} \rightarrow W^{V}$ et $W^{V} \rightarrow W^{III}$, cette dernière double de la précédente [1]. Pour le métatungstate $(H_2W_{12}O_{40})$ Na_6, la vague $W^{VI} \rightarrow W^{V}$, plus négative que celle du tungstate, se partage en réalité en trois vagues de hauteur correspondant à 2, 4, 12 électrons (pour 12 W), les deux premiers stades correspondant à ceux mis en évidence pour les hétéropolyacides, par réduction chimique ou électrolytique [[2], [3]]. Quant à la vague équivalente à la deuxième vague du tungstate on la retrouve bien en milieu fortement acide, mais elle décroît lorsque l'acidité diminue, pour devenir nulle dans HCl 0,1 N; dans HCl ou ClO_4H 1 N, sa hauteur est sensiblement égale à celle de $W^{VI} \rightarrow W^{V}$ (*fig.* 3).

Afin d'élucider le mécanisme de réduction, nous avons effectué des réductions électrolytiques sur cathode en mercure, sous atmosphère inerte, à diverses acidités — le plus souvent 1 N — et à deux concentrations différentes en W : soit 0,005 et 0,05 at-g/l, l'intensité étant généralement de 200 mA [4]. Les solutions les plus concentrées donnent une coloration bleu foncé, lors des premiers instants de la réduction, qui rappelle précisément les stades à 2 et 4 e^- observés chez les autres hétéropolyacides; mais, ici, la stabilité est très faible; nous y reviendrons, en nous consacrant ici aux solutions 0,005.

Ces solutions colorées sont étudiées par spectrophotométrie au fur et à mesure de leur réduction. Aux longueurs d'onde 400 et 660 mµ, la courbe donnant le coefficient d'absorption k (par atome W) en fonction du degré de réduction (*fig.* 1), présente trois points d'équivalence très nets qui correspondent à trois composés réduits. Un quatrième composé est obtenu, il correspond à une limite de réduction en solution, pour laquelle le tungstène est au degré d'oxydation 3.

Les spectres des solutions des quatre composés sont caractéristiques et représentés sur la figure 2. Ils correspondent à l'addition de x électrons par ion métatungstique (à 12 W) à raison de :

$x = 21$ électrons, solution rouge clair (*fig.* 2, spectre 1);
$x = 26$ électrons, solution rouge orangé (*fig.* 2, spectre 2);
$x = 31$ électrons, solution verte (*fig.* 2, spectre 3);
$x = 36$ électrons, solution vert foncé (*fig.* 2, spectre 4),

soit addition successive de 5 électrons par stade de réduction. Dans tous les cas la réoxydation complète en W^{VI} des produits obtenus régénère

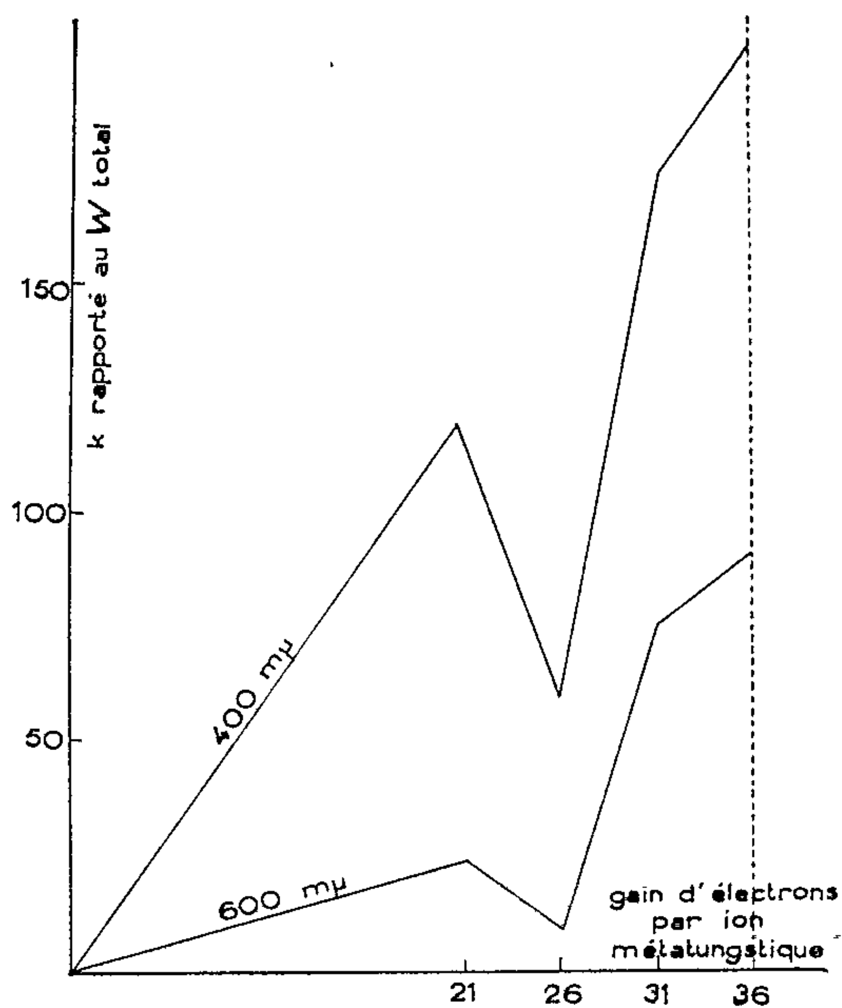


Fig. 1.

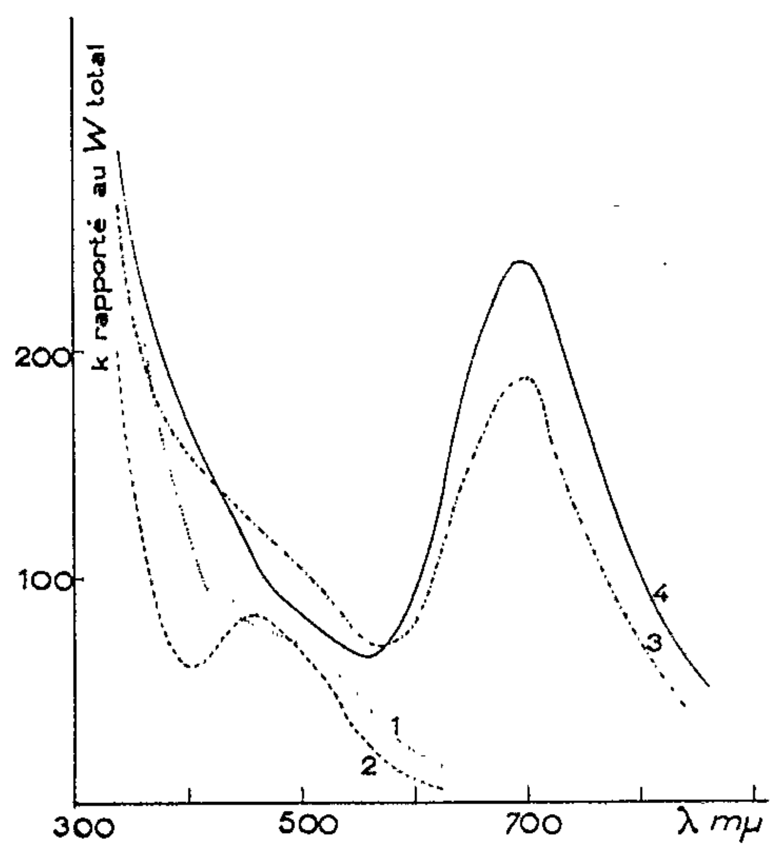


Fig. 2.

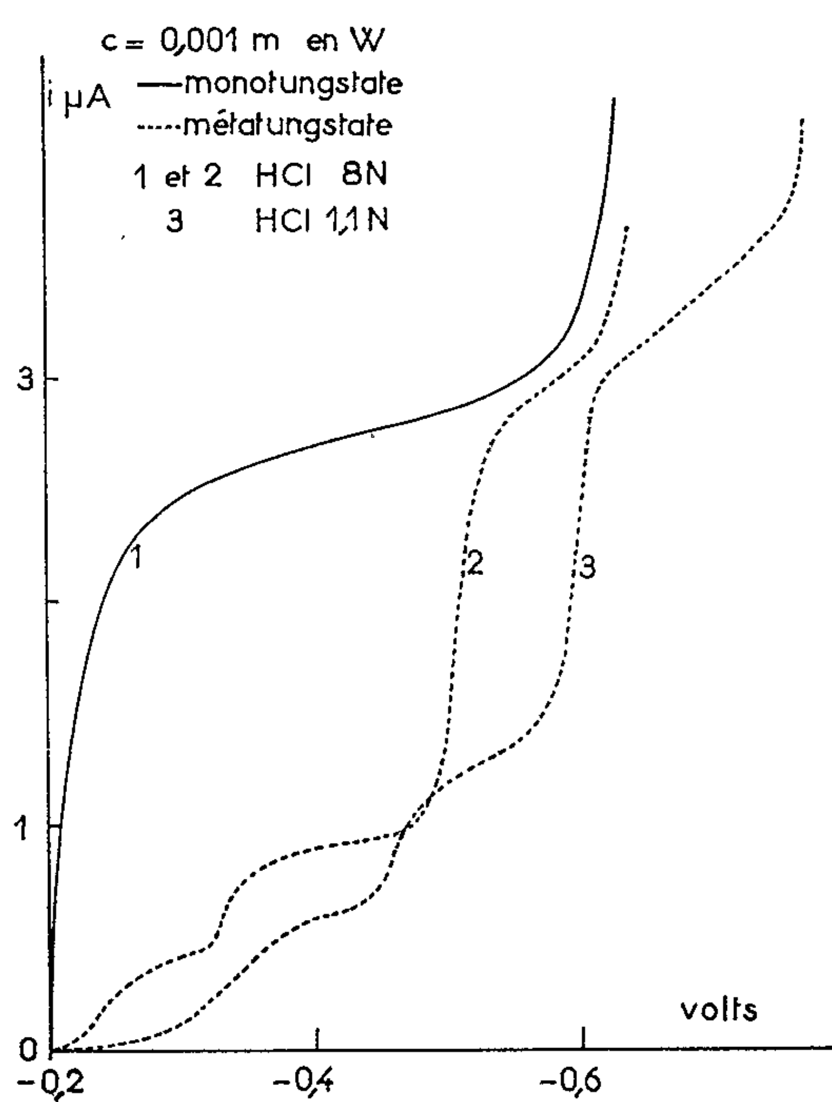


Fig. 3.

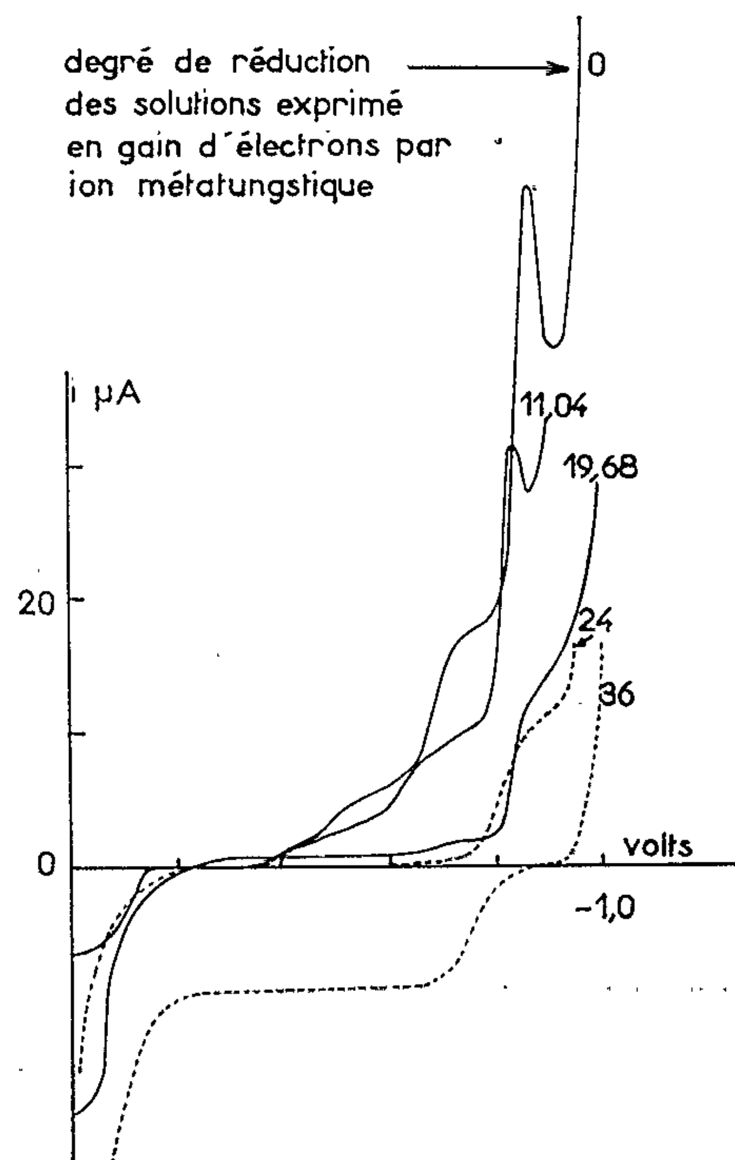


Fig. 4.

l'ion métatungstique : absence de précipitation de WO_3, comportement polarographique caractéristique des solutions de métatungstate. Ceci dif-

férencie le métatungstate de sodium des autres hétéropolycomplexes pour lesquels la réduction ne peut dépasser la fixation de 4 électrons pour 12 W sans détruire irréversiblement l'ion complexe ([3]).

On a étudié les mêmes solutions réduites par polarographie. Quoique la première vague corresponde à 12 e (1 e par atome W), elle s'annule exactement pour la formation du premier composé pur (21 e), la deuxième vague ne s'annule que pour le dernier composé (36 e^-). De plus, il apparaît une vague anodique qui se situe vers le potentiel O volt, et dont la hauteur croît quand le degré de réduction augmente. Une seconde vague anodique, plus négative que la précédente (vers — 0,8 V) apparaît pour les solutions de degré de réduction moyen égal et supérieur à 4 (24 e^-). Cette vague anodique correspond à la réoxydation partielle du tungstène trivalent (*fig.* 4).

L'étude préliminaire comparée de fixation sur résines échangeuses d'ions donne les résultats suivants : le premier composé possède un caractère anionique (fixation sur résine base forte : Dowex 2); et les trois autres un caractère cationique (fixation sur résine acide fort : Dowex 50, Amberlite IR 120).

Il faut noter que dans l'acide sulfurique la réduction est limitée au premier stade par la formation d'un précipité brun rouge. Celui-ci fait actuellement l'objet d'une étude.

(*) Séance du 4 juin 1962.

([1]) LINGANE et SMALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 973.

([2]) WU, *J. Biol. Chem.*, 43, 1920, p. 189.

([3]) SOUCHAY, *Ann. Chim.*, 39, 1944, p. 102.

([4]) Collenberg et Backer (*Z. Electroch.*, 30, 1924, p. 230) ont étudié de façon très approfondie la réduction des solutions tungstiques simples.

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'hydrolyse du monocarbure d'uranium.* Note (*) de MM. **Guy Baudin**, **Jean Besson**, **Pierre Blum** et **Jean Spitz**, transmise par M. Louis Néel.

L'hydrolyse en milieu neutre ou acide du carbure UC conduit à un mélange complexe d'hydrocarbures saturés avec un peu d'éthylène. En présence d'oxydant, on observe une nette augmentation de la teneur en carbures non saturés avec apparition d'éthyléniques en C_3 et C_4, mais sans acétyléniques. Le mécanisme de réaction proposé rend compte de ces faits.

L'évolution des techniques nucléaires laisse envisager l'utilisation prochaine, comme combustible, du monocarbure d'uranium. Il est en effet réfractaire, dense et possède à la fois une conductibilité thermique voisine de celle de l'uranium et une stabilité sous rayonnement comparable à celle de l'oxyde UO_2. Il est donc indiqué d'étudier son comportement vis-à-vis de l'eau susceptible d'être utilisée comme modérateur. Cette étude fait l'objet d'un certain nombre de travaux [(1) à (5)] consacrés surtout à des problèmes de corrosion du carbure. Nous nous proposons ici un but différent : l'identification des produits formés par action de l'eau et de l'acide chlorhydrique sur UC et l'étude du mécanisme de la réaction.

L'échantillon utilisé a été obtenu par fusion réductrice et carburante à l'arc, sous atmosphère d'argon, d'un mélange convenable de bioxyde d'uranium et de graphite. L'examen micrographique y montre la présence d'un léger excès d'uranium réparti aux joints de grains de monocarbure. L'analyse élémentaire a donné, d'autre part, les résultats suivants : U, 95,18 %; C, 4,67 %; N, 800.10^{-6}. On en déduit la composition molaire suivante : uranium métallique, 2,7 %; monocarbure d'uranium, 97,3 %.

a. Action de l'eau. — L'eau à l'état liquide hydrolyse le monocarbure d'uranium. La réaction n'acquiert une vitesse notable qu'au-dessus de 50°C environ. L'uranium passe quantitativement à l'état d'oxyde UO_2 insoluble et l'on observe un dégagement d'hydrogène et d'hydrocarbures gazeux. Il semble y avoir également formation de produits condensés en très petite quantité. Contrairement aux résultats obtenus par Litz (3), la composition de la phase gazeuse varie peu en fonction de la température (entre 80 et 100°C). Le tableau I indique quelques valeurs en volumes pour-cent obtenues par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse,

Tableau I.

T°C.	H_2.	CH_4.	C_2H_4.	C_2H_6.	C_3H_8.	n-C_4H_{10}.
80	11,2	85,7	0,3	2,1	0,35	0,25
90	11,7	85,3	0,2	2,1	0,5	0,2
100	12,1	84,9	0,25	2,0	0,6	0,15

b. Action de l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique attaque le carbure d'uranium dans les mêmes conditions que l'eau. Cependant, pour l'échantillon étudié et si l'acide est trop dilué (1 N par exemple), il subsiste en fin de réaction un léger précipité qui est détruit par addition d'eau oxygénée. Ce précipité est en tous points semblable à l'insoluble qu'on peut observer lors de l'attaque d'uranium métallique pur par HCl et que Young [6] a défini comme étant l'oxyde U_3O_4. Il provient donc sans doute de l'uranium libre présent dans l'échantillon.

Avec un acide plus concentré (HCl 3 et 6 N), la dissolution sous forme de U^{4+} de l'uranium, combiné ou non, est totale. Cependant si la teneur en uranium libre de l'échantillon devenait importante, il serait nécessaire d'ajouter de l'acide phosphorique concentré à la liqueur d'attaque. La phase gazeuse (tableau II) est constituée par les mêmes composés que dans le cas de l'eau. Il n'y a pas formation de carbures lourds.

TABLEAU II.

Agent d'attaque.	T°C.	H_2.	CH_4.	C_2H_4.	C_2H_6.	C_3H_8.	n-C_4H_{10}.
HCl N (léger résidu)........	80	7,5	91,3	-	0,85	0,35	-
HCl 3 N....................	80	10,4	88,1	-	0,9	0,6	-
HCl 6 N....................	80	10,5	88,0	0,1	0,8	0,5	0,1
HCl + H_3PO_4............	80	11,0	87,0	0,2	0,85	0,7	0,15

c. Hydrolyse en milieu oxydant. — L'addition d'un oxydant ($K_2Cr_2O_7$) à l'acide chlorhydrique conduit à une très nette diminution de la teneur en hydrogène et à une augmentation notable des carbures non saturés avec apparition d'éthyléniques en C_3 et C_4 (tableau III), mais sans acétyléniques.

TABLEAU III.

Agent d'attaque.	T°C.	H_2.	CH_4.	C_2H_4.	C_2H_6.	C_3H_6.	C_3H_8.	C_4H_8.
HCl(3 N)+$K_2Cr_2O_7$(0,25 N).	80	1,1	91,35	0,5	1,85	1,65	2,55	1,0

Mécanisme de la réaction. — Pour toute réaction d'hydrolyse d'un carbure métallique la présence, dans les gaz dégagés, de différents carbures d'hydrogène, peut s'expliquer *a priori* de deux façons.

On peut admettre d'abord que l'hydrolyse se porte sur les différents groupements d'atomes de carbone qu'il est possible d'envisager dans le réseau cristallin du carbure. C'est certainement ce qui a lieu pour l'hydrolyse d'un carbure tel CaC_2 où les groupements C_2 préexistent dans le solide. Il est par contre difficile d'accepter une telle hypothèse pour le carbure d'uranium UC dont la structure cubique à faces centrées ($a = 4,96$ Å) assigne aux deux carbones les plus voisins une distance de 3,51 Å beaucoup trop grande pour permettre la formation directe au cours de l'hydrolyse d'une liaison C—C.

On est donc conduit à admettre plutôt au cours de l'hydrolyse de UC la formation intermédiaire, simultanée ou plus probablement successive, des

radicaux $\equiv CH$, $=CH_2$ et $-CH_3$, comme l'avait déjà envisagé Schmidt (7) pour les carbures du groupe du fer. Ces réactions libèrent également de l'hydrogène atomique.

En pratique, l'absence d'acétylène et le fait que le carbure saturé en C_4 soit du butane normal et non de l'isobutane, montre que le radical $\equiv CH$ trop instable en présence d'hydrogène naissant n'intervient pas dans les conditions normales d'attaque (tableau II).

Il peut par contre se former transitoirement si l'on opère en présence d'un oxydant qui diminue le pouvoir réducteur du milieu et, en se combinant aux autres radicaux $=CH_2$ et $-CH_3$, donner les carbures éthyléniques supérieurs dont nous avons constaté l'existence (tableau III).

C'est, de façon analogue, à l'augmentation (toute relative) de stabilité du radical $=CH_2$ que doit être due l'augmentation très nette de la teneur en propane.

L'acétylène par contre ne peut se former car la réaction de deux radicaux $\equiv CH$ l'un sur l'autre postulerait une concentration en ces radicaux qui ne peut être atteinte même en milieu oxydant.

Ce mécanisme rend ainsi compte de tous les faits expérimentaux observés au cours de l'hydrolyse acide du carbure UC.

Ajoutons que la détermination du rapport C/H dans la phase gazeuse permet le calcul de la teneur en uranium libre d'un alliage U-UC. Nous discuterons par ailleurs les possibilités de cette méthode.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) H. Moissan, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1897, p. 14.
(2) P. Lebeau et A. Damiens, *Bull. Soc. Chim.*, 8, 1914, p. 367.
(3) L. M. Litz, *Uranium carbides* [*Thèse* de l'Université de l'État de l'Ohio, 1948 (*cf.* Rapport O. R. N. L. 3.101)].
(4) M. J. Bradley et L. M. Ferris, Rapport O. R. N. L. 3.101.
(5) A. B. Tripler et coll., Rapport B. M. I. 1.313 (janvier 1959).
(6) R. C. Young, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 1958, p. 418.
(7) J. Schmidt, *Z. Elektrochem.*, 40, 1934, p. 170.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions électrochimiques, à potentiel contrôlé des nitranilines.* Note (*) de M. **Michel Le Guyader**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'électrolyse, à potentiel contrôlé, des acides benzoïques nitrés, conduit (1) à des produits de réductions variés, obtenus avec d'excellents rendements.

La même méthode, appliquée aux trois nitranilines, a donné les résultats suivants. Tous les composés décrits sont obtenus avec des rendements supérieurs à 80 %.

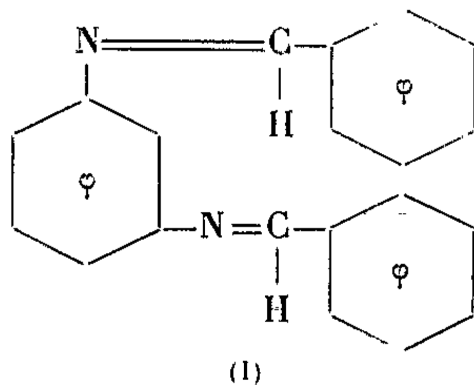
1. Métanitraniline. — Selon les conditions expérimentales la réduction de la *m*-nitraniline permet d'obtenir :

a. La m-hydroxylaminoaniline. — Le potentiel de l'électrode de mercure par rapport à l'électrode de référence (E. C. S.) est maintenu à — 150 mV (solution sulfurique N; température inférieure à 20°C).

La *m*-hydroxylaminoaniline, très instable, est caractérisée par son dérivé azoxy, qui précipite par addition de soude à la solution précédente. Le *m-m'*-azoxyaniline fond à 146-148° (2).

b. La m-phénylènediamine (F 62-63°). — En poursuivant la réduction de l'hydroxylamine à un potentiel cathodique de — 850 mV (E. C. S.) et à la température de 40°C.

Ce composé, soluble en milieu sulfurique, est condensé, dans le bain même, avec l'aldéhyde benzoïque. Après passage à pH 4, le N, N'-dibenzylidène *m*-phénylènediamine (I) précipite; il fond à 104-105° (3).



(I)

Par traitement à chaud avec l'acide chlorhydrique dilué, on régénère les produits de départ.

c. Le 2.4-diaminophénol. — H_2SO_4, 50 % en poids; 80°C; E (E. C. S.), — 50 mV. La *m*-hydroxylaminoaniline subit la transposition de Gattermann. Le diaminophénol, très instable, est caractérisé par son dérivé triacétylé (F 182°) (4) et par le 2.4-diacétylaminophénol (F 222°) (4).

2. *Paranitraniline.* — La réduction polarographique de ce composé, montre une seule vague à six électrons, qu'on interprète (5) par l'existence d'une forme paraquinonoïde intermédiaire, facilement réductible.

Pour la même raison, la réduction électrochimique ne permet pas d'isoler l'hydroxylamine correspondante et conduit à la *p*-phénylènediamine (F 140°).

Ce composé peut être caractérisé par son dérivé diacétylé (F 300-303°), ou par le N, N'-dibenzylidène *p*-phénylènediamine (F 138-140°) [(6), (7)].

Les meilleurs rendements, ont été obtenus dans les conditions suivantes : H_2SO_4, 25 % en poids; 75°C; E (E. C. S.), — 200 mV.

3. ORTHONITRANILINE. — Comme précédemment, la réduction s'effectue en une seule phase, selon un mécanisme à six électrons (H_2SO_4, 25 % en poids; 75°C; E (E. C. S.), — 100 mV) et conduit à l'*o*-phénylènediamine (F 102°), qu'on peut caractériser sous forme de dérivé diacétylé (8) (F 185°).

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) LE GUYADER et PELTIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2544.
(2) GOLDSCHMIDT et ECKARDT, *Z. Phys. Chem.*, 56, 1906, p. 413.
(3) MEYER et GROSS, *B.*, 32, 1899, p. 2366.
(4) KEHRMANN et BAHATRIAN, *B.*, 31, 1898, p. 2399.
(5) STOCESOVA, *Coll. Czech, Chem. Comm.*, 14, 1949, p. 615.
(6) TROEGER et WESTERKAMP, *Arch. Pharm.*, 247, 1909, p. 657.
(7) BUCHERER et SCHWALBE, *B.*, 39, 1906, p. 2813.
(8) BISTRZYCKI et ULFFERS, *B.*, 23, 1890, p. 1876.

(*Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'addition diénique « anormale » en série naphtacénique : cas du rubrène. Passage direct à un acide rubrène dicarboxylique et à un acide rubrène tétracarboxylique.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'acétylènedicarboxylate de méthyle s'additionne au rubrène sur les benzos extérieurs et fournit ainsi trois composés : le produit de monoaddition I et les deux stéréoisomères correspondant à la double addition VI. La structure de ces composés est établie par spectrographie et par une hydrogénation sélective suivie de clivage thermique qui aboutit aux esters des acides rubrènedicarboxylique-2.3, V, et rubrènetétracarboxylique-2.3.8.9, IX.

Il est bien connu que les mésonoyaux des anthracènes se distinguent des noyaux extérieurs par une réactivité spéciale qui leur permet de se comporter comme de véritables diènes, aptes aux additions $\alpha - \delta$ et en particulier à la réaction de Diels et Alder. Aussi peut-on considérer comme une anomalie curieuse le fait que l'addition diénique sur le mésodiphénylanthracène a lieu, non pas sur le mésonoyau, comme chez les autres anthracènes, mais sur l'un des benzos extérieurs *a priori* dépourvu de caractère diénique [([1]), ([2])].

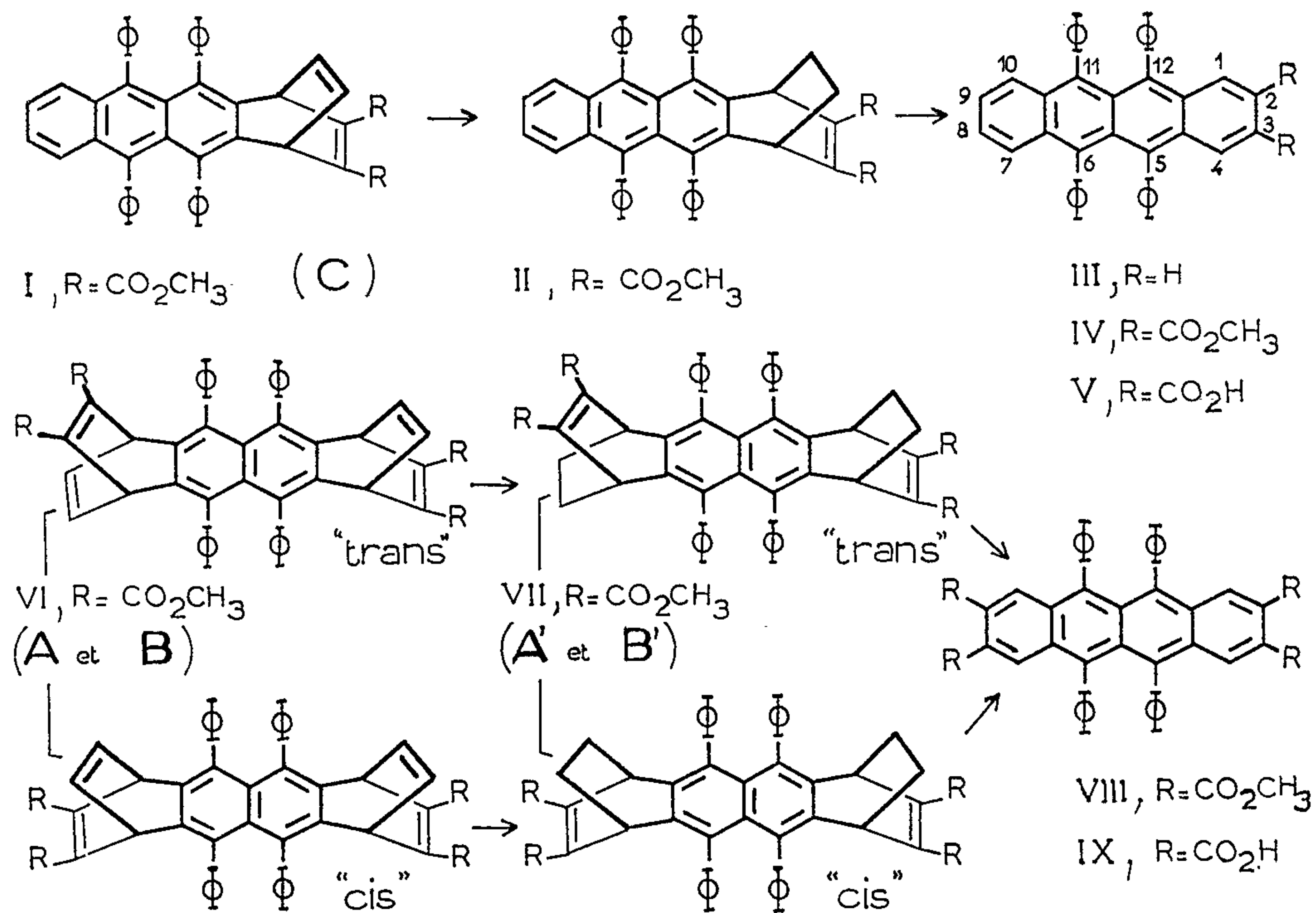
En série naphtacénique, où l'addition normale d'une molécule de philodiène sur l'un des noyaux intérieurs a été démontrée pour le naphtacène lui-même ([3]), les propriétés additives en méso sont très sensiblement accrues et l'on pouvait alors se demander si l'introduction de phényles sur ces sommets entraînerait la même anomalie qu'en série anthracénique. A cet égard, il s'imposait de commencer l'étude par celle du rubrène III, naphtacène dont tous les sommets méso sont occupés par des phényles et de choisir comme philodiène, l'acétylène dicarboxylate de méthyle car ce dernier permet ultérieurement une facile démonstration de la structure des adducts [*voir* ([2])]. Ici, une conséquence nouvelle du remplacement de l'addition normale par une addition « anormale » sur les benzos extérieurs était à envisager : c'était la fixation éventuelle d'une deuxième molécule de philodiène, auquel cas, il fallait s'attendre en outre à la formation de deux adducts stéréoisomères, les deux molécules pouvant s'additionner soit du même côté (isomère cis), soit de part et d'autre de la molécule de rubrène (isomère trans).

La réaction a été effectuée par chauffage du mélange des deux corps au voisinage de 210°, jusqu'à disparition des cristaux de rubrène, ce qui demandait 5 mn environ. Elle conduisait à un mélange résineux qui par cristallisation et chromatographie pouvait être résolu en trois produits différents. On isolait tout d'abord deux composés en cristaux incolores à fluorescence bleue : A, F_{inst} 338-339° puis 350° (acétonitrile) et B, F_{inst} 277-278° (acétonitrile ou éthanol, après désolvatation) puis un

troisième composé, C, en cristaux jaune pâle à fluorescence verte, F_{inst} 231-232°.

Les données analytiques s'accordaient pour A et B avec la formule $C_{54}H_{40}O_8$, qui correspond à l'addition de deux molécules de diester acétylénique au rubrène, tandis que pour C, elles confirmaient la formule $C_{48}H_{34}O_4$ qui correspond à la fixation d'une seule molécule de philodiène.

En dépit de cette monofixation, le composé C n'était manifestement pas le produit d'addition normale en méso, car son spectre ultraviolet se révélait étroitement analogue à celui du tétraphényl-1.4.9.10 anthracène; il ne pouvait s'agir que du produit I résultant d'une monoaddition en 1-4. Quant à A et B, leur caractère de stéréoisomères se trouvait fixé par la quasi-identité de leurs spectres ultraviolets et, selon toute probabilité, ils devaient résulter d'une double addition « anormale » en 1-4 et 7-10 (structure VI) car l'absorption se situait dans la région *naphtalénique* du spectre avec un net déplacement bathochrome par rapport à celle du diphényl-1.4 naphtalène, choisi comme terme de comparaison à la place du tétraphényl-1.4.5.8 naphtalène, corps d'accès difficile.



Il nous a paru souhaitable d'apporter une confirmation chimique aux structures I et VI, ainsi suggérées, en suivant la méthode qui permet d'éjecter les groupements éthénylènes non substitués des adducts par une hydrogénation préférentielle suivie d'un clivage thermique ([2]). Cette thermolyse conduit ici à des esters rubréniques par suite du départ d'une ou de deux molécules d'éthylène.

Par hydrogénation catalytique sur Pd, dans les conditions normales, C fixait rapidement 1 mol de H_2 pour donner le composé $C_{48}H_{36}O_4$, en cristaux incolores, à fluorescence bleue intense, F_{inst} 249-250° (décomp.) (acétonitrile), auquel on pouvait attribuer la structure II, car il était décomposé, vers 290-300°, en un diester, IV, $C_{46}H_{32}O_4$, cristaux rouge vermillon à fluorescence jaune orangé, F_{inst} 270-271° (acétonitrile), dont le caractère rubrénique se trouvait établi par le spectre d'absorption.

Dans les mêmes conditions, A et B fixaient, en quelques minutes, 2 mol de H_2 et fournissaient deux composés distincts, de composition $C_{54}H_{44}O_8$, tous les deux en cristaux incolores à fluorescence bleue; A donnant A′, F_{inst} 352-353° (décomp.) (acétate d'éthyle) et B donnant B′, F_{inst} 294-295° (décomp.) (acétate d'éthyle). Ces deux composés étaient les deux stéréo-isomères correspondant à VII, car le chauffage à la fusion les décomposait en un tétraester unique, VIII, $C_{50}H_{36}O_8$, en cristaux rouge violacé fortement fluorescents, F_{inst} 291-292° (acétonitrile) dont le spectre d'absorption présentait lui aussi un aspect typiquement rubrénique.

Nous ne pouvons pas préciser avec certitude la configuration stéréochimique de chacun des isomères des couples AB et A′B′, mais nous supposons que les composés A et A′, qui présentent les points de fusion les plus élevés et les solubilités les plus faibles, possèdent la configuration trans centrosymétrique, et les composés B et B′ la configuration cis.

Par saponification, le diester IV conduisait au diacide V, $C_{44}H_{28}O_4$, en cristaux rouge orangé, F_{inst} 324-325° (benzène) et le tétraester VIII au tétracide IX, $C_{46}H_{28}O_8$ en cristaux rouge pourpre, F_{inst} 463-464° (acétate d'éthyle benzène) et il n'est pas sans intérêt de remarquer que la suite des réactions ainsi effectuées sur le rubrène permet très simplement de remplacer l'une, ou bien les deux branches de cycle extrêmes [—CH=CH—] des benzos latéraux par une ou deux branches de cycle dicarboxylées [—C (CO_2H)=C (CO_2H)—].

On voit que l'introduction de phényles sur les sommets méso du naphtacène provoque, de même que chez l'anthracène, un changement complet du cours de l'addition diénique et ce changement est si net qu'il nous paraît résulter d'un véritable transfert d'activation des mésonoyaux vers les noyaux extérieurs plutôt que d'un empêchement stérique qui viendrait s'opposer au déroulement normal de la réaction. Nous poursuivons l'étude sur divers hydrocarbures polycycliques phénylés en vue de démontrer la réalité de ce transfert d'activation.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) I. Gillet, *Bull. Soc. chim.*, 17, 1950, p. 1141.

(2) J. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1705.

(3) E. Clar, *Ber. der deut. Chem. Gesel.*, 65, 1932, p. 518.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles*, 10, *rue Vauquelin*, *Paris*, 5e.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Formation de whiskers de glace sur des particules d'oxyde ferrosoferrique.* Note (*) de M. **Roger Serpolay** et M[lle] **Marie-Josèphe Toye**, présentée par M. Jean Wyart.

Des whiskers de glace peuvent être obtenus sur des particules d'oxyde ferrosoferrique dans des conditions où il est aisé d'observer leur croissance. Celle-ci s'effectue par la base en mettant en jeu l'eau adsorbée par les particules d'oxyde.

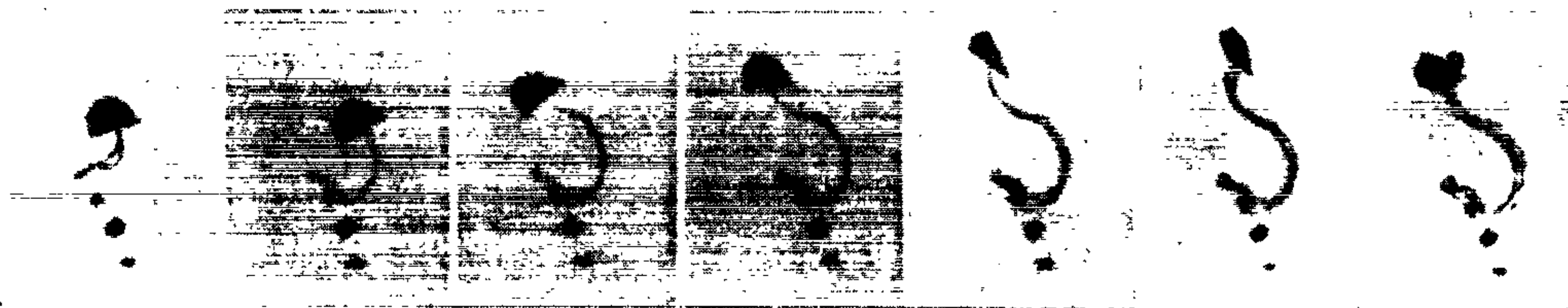
1. La formation de whiskers de glace sur des particules d'oxyde ferrosoferrique est mise en évidence dans les conditions décrites ci-après. L'oxyde utilisé provient du séchage entre 130 et 160°C du précipité obtenu par réaction de l'ammoniaque sur une solution de Cl_3Fe, puis soigneusement lavé. Le produit résultant est finement pulvérisé sous forme de particules de 5 à 50 μ. Ces particules sont déposées sur une lamelle de verre appliquée, face polluée vers le bas, contre la partie supérieure d'une petite cuve cylindrique (diamètre intérieur : 2,2 cm; hauteur : 2,5 cm) au fond de laquelle on maintient un film d'eau. Un dispositif de chauffage permet d'établir un gradient de température entre le fond de la cuve et la lamelle. La cuve est disposée sur la platine d'un microscope situé dans la chambre froide d'un conservateur à glace.

2. Lorsque la température moyenne du dispositif est maintenue nettement inférieure à 0°C, le film d'eau se congèle et l'on constate que sa température est sensiblement inférieure à celle de la lamelle. Si le film de glace est porté à une température supérieure à celle de la lamelle, un courant de molécules H_2O s'établit du fond de la cuve vers la lamelle : des cristaux de glace apparaissent sur certaines particules d'oxyde. Après interruption du chauffage du fond de la cuve, les températures de la couche de glace et de la lamelle tendent à revenir à leur valeur initiale, et le courant inverse de molécules H_2O ainsi produit entraîne la sublimation des cristaux de glace précédemment formés. Un tel cycle comprenant la formation et la sublimation des cristaux peut être reproduit à volonté.

3. Après plusieurs cycles du type précédent, au cours desquels la température de la lamelle est comprise entre les valeurs —12 et —22°C, 5 à 30 % des particules glaçogènes engendrent des filaments transparents identifiables à des whiskers de glace. Cette formation se développe dans une atmosphère sursaturée par rapport à la glace et sous-saturée par rapport à l'eau surfondue. L'appendice de glace prend naissance sur la particule d'oxyde en un site bien localisé de sa surface, perpendiculairement à celle-ci. Cet appendice se développe à partir de son point de contact avec la particule. Par son extrémité libre, il peut rencontrer la lamelle et s'y fixer : la croissance se poursuit alors en provoquant le déplacement de la particule (*figure*).

Pendant la durée du phénomène, la base du whisker conserve sensiblement la même largeur, alors que son extrémité paraît plus facilement s'accroître en épaisseur par le processus de sublimation inverse. Le whisker de glace peut atteindre en une dizaine de secondes une longueur représentant plusieurs fois la dimension de la particule qui lui a donné naissance.

La disparition de la glace a lieu suivant le processus inverse, la particule paraissant absorber le whisker. Dans le cas où l'extrémité du whisker est fixe, ce phénomène est nettement visualisé par le déplacement inverse de la particule.



Croissance d'un whisker de glace.
On remarquera les déplacements de la particule glaçogène par rapport aux particules inactives restées fixes. (G × 36.)

Les formes de whiskers de glace obtenues sont celles généralement observées sur les whiskers formés à partir d'autres substances :

— des aiguilles rectilignes partant de la particule d'oxyde ou coiffées par celle-ci;

— des filaments spiralés ou possédant des courbures de sens différents (ces filaments peuvent se trouver dans le plan de la lamelle ou en dehors de ce plan, la particule qui leur a donné naissance étant fixée à l'une de leurs extrémités (*figure*);

— des hélices, des twists, etc.

4. Ces observations mettent en lumière le fait que les molécules H_2O de l'air de la cuve participent à la croissance du whisker par l'intermédiaire de la phase condensée dans les capillaires ou de la phase adsorbée à la surface de la particule d'oxyde. Pour les molécules H_2O de l'atmosphère sursaturée par rapport à la glace, la surface de la particule paraît donc constituer un pôle d'attraction au moins aussi important que la surface de la glace déjà formée. La rapidité de croissance du whisker implique même une grande mobilité des molécules H_2O dans la phase intermédiaire. Le processus considéré ici est doué, en outre, d'une parfaite réversibilité.

Un autre effet de l'adsorption des molécules H_2O par des particules glaçogènes d'oxyde a déjà été observé ailleurs (1).

5. Lorsque des whiskers se développent directement à partir de la phase vapeur, les molécules de cette phase se déposent généralement sur l'extrémité non liée au substrat. Il n'en est pas de même pendant la croissance

des whiskers de glace sur les particules d'oxyde : celle-ci serait plutôt à rapprocher de la croissance par la base des whiskers obtenus à partir de solutions diffusant à travers des substrats poreux (²). Pour expliquer ce dernier mode de croissance, Amelinckx (³) a proposé une théorie que nous pouvons appliquer au cas des whiskers de glace en remplaçant la phase en solution par la phase adsorbée ou condensée et en supposant que l'embryon de glace initial possède une dislocation perpendiculaire à la surface de la particule.

6. Nous observons à la surface de la particule d'oxyde un centre actif bien localisé qui, à chaque cycle de formation et de sublimation de la glace, constitue le point de départ du whisker. Une des causes présumées de l'aptitude glaçogène de ce centre actif peut être la présence d'un résidu de glace retenu en cette partie de la surface après sublimation apparente de la totalité de la glace formée au cours du cycle précédent. Il est remarquable de souligner que l'existence du centre actif ne se manifeste qu'après plusieurs cycles de formation et de sublimation des cristaux de glace sur la particule. Pendant les premiers cycles, en effet, la cristallisation se développe en différents points de la surface en affectant des formes quelconques.

7. La formation de whiskers de glace a été observée exclusivement sur les particules de l'échantillon d'oxyde ferrosoferrique préparé de la façon indiquée ci-dessus. Elle a cependant été observée, avec une moindre fréquence, après une vingtaine de cycles glaçogènes, sur des particules d'oxyde chromique et d'oxyde de nickel (oxyde vert).

8. Ces résultats préliminaires suggèrent l'utilisation de la phase adsorbée par des particules solides adsorbantes ou de la phase condensée à la surface des particules solides poreuses pour former et faire croître des whiskers de glace ou de substances autres que la glace. Si des impuretés peuvent être incluses à l'une de ces phases, leur influence sur la croissance du whisker est susceptible d'être précisée.

Il n'est enfin pas impossible que, dans certains cas, l'étude du mouvement de la particule sur laquelle croît le whisker fournisse quelques indices sur la façon dont s'organise cet édifice cristallin.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(¹) R. Serpolay, *Bull. Obs. Puy-de-Dôme*, 1959, p. 81-106.
(²) R. Schmidt, *Diss. Kiel*, Halle, 1911.
(³) S. Amelinckx, *Physica*, 24, 1958, p. 390-392.

(*C. N. R. S., Observatoire du Puy-de-Dôme, Clermont-Ferrand.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Au sujet de la fluorescence des eaux de mer.* Note (*) de M. **Alexandre Ivanoff**, présentée par M. Jean Coulomb.

Dans la mer Tyrrhénienne et au Sud-Ouest de la Corse, la fluorescence naturelle des eaux de mer augmente depuis la surface jusqu'à 100 ou 200 m de profondeur, pour ne varier ensuite que très peu jusqu'à 2 000 ou 3 000 m. Aux profondeurs inférieures à 75 m on a trouvé un coefficient de corrélation de 0,8 entre la fluorescence des eaux de mer et leur coefficient de diffusion.

Nous avons déjà décrit [1] la technique que nous utilisons pour l'étude des propriétés diffusantes et polarisantes d'échantillons d'eau de mer. En remplaçant la lampe à filament de tungstène servant à éclairer l'échantillon par une source plus riche en ultraviolet, à savoir par une lampe à vapeur de mercure, et en disposant un filtre de Wood devant cette dernière, il nous a été facile d'étudier avec le même appareillage la fluo-

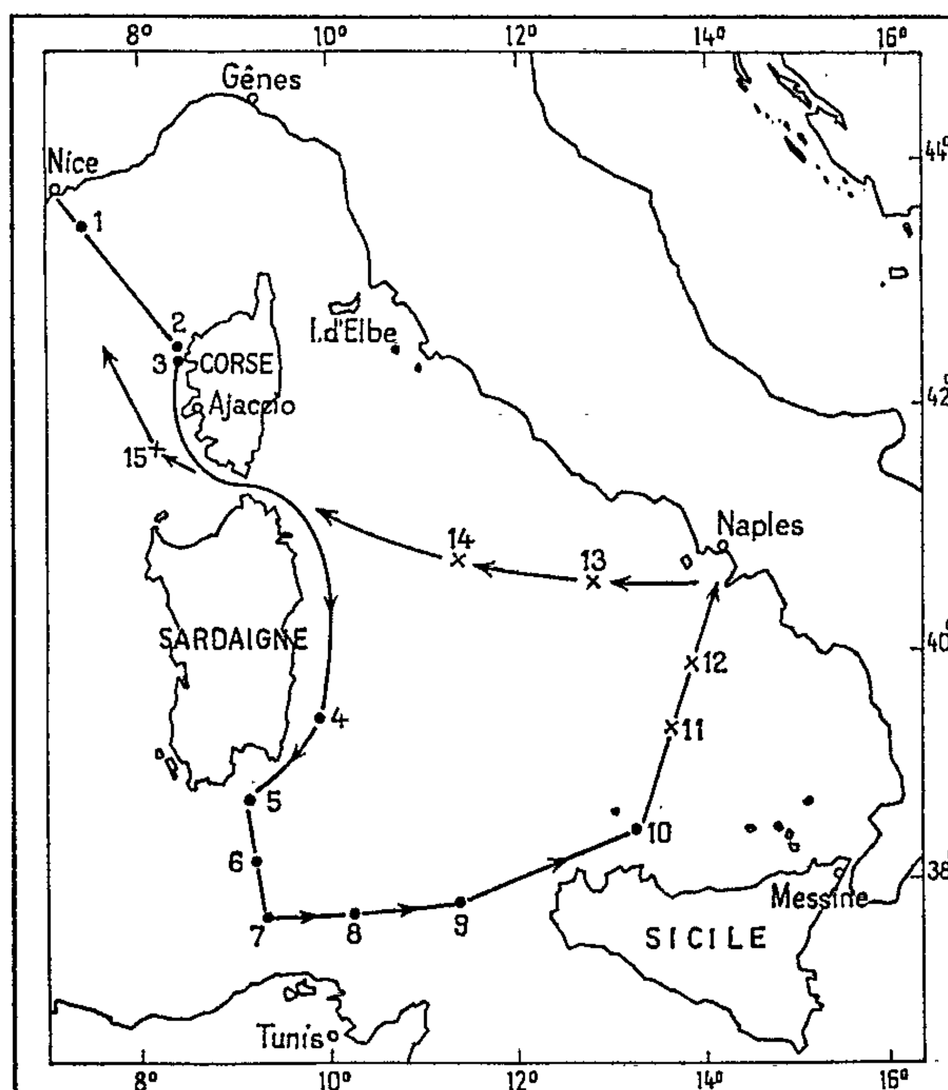


Fig. 1. — Mission de mars-avril 1961 à bord de la *Calypso*.
Les mesures de fluorescence ont été faites aux stations nos 11, 12, 13, 14 et 15.

rescence d'échantillons d'eau de mer. Il a suffi pour cela de disposer devant le photomultiplicateur recevant la lumière diffusée à angle droit du faisceau incident un filtre interférentiel ne laissant passer aucune des radiations transmises par le verre de Wood (filtre vert présentant un maximum de transmission à 546 mμ). De même que les mesures de diffusion, les mesures de fluorescence ont été faites en valeur relative par

rapport à la fluorescence d'un cylindre de verre étalon, afin de tenir compte des variations possibles de la lampe, du photomultiplicateur, et de leurs alimentations.

La technique fut mise en œuvre en avril 1961 au cours d'une croisière à bord de la *Calypso* en Méditerranée occidentale. La figure 1 montre l'itinéraire de cette croisière, et les cinq stations nos 11, 12, 13, 14 et 15 où ont été faites les mesures de fluorescence. La figure 2 montre les résultats obtenus, assez analogues pour les cinq stations. De la surface jusqu'à 100 à 200 m de profondeur la fluorescence naturelle des eaux de

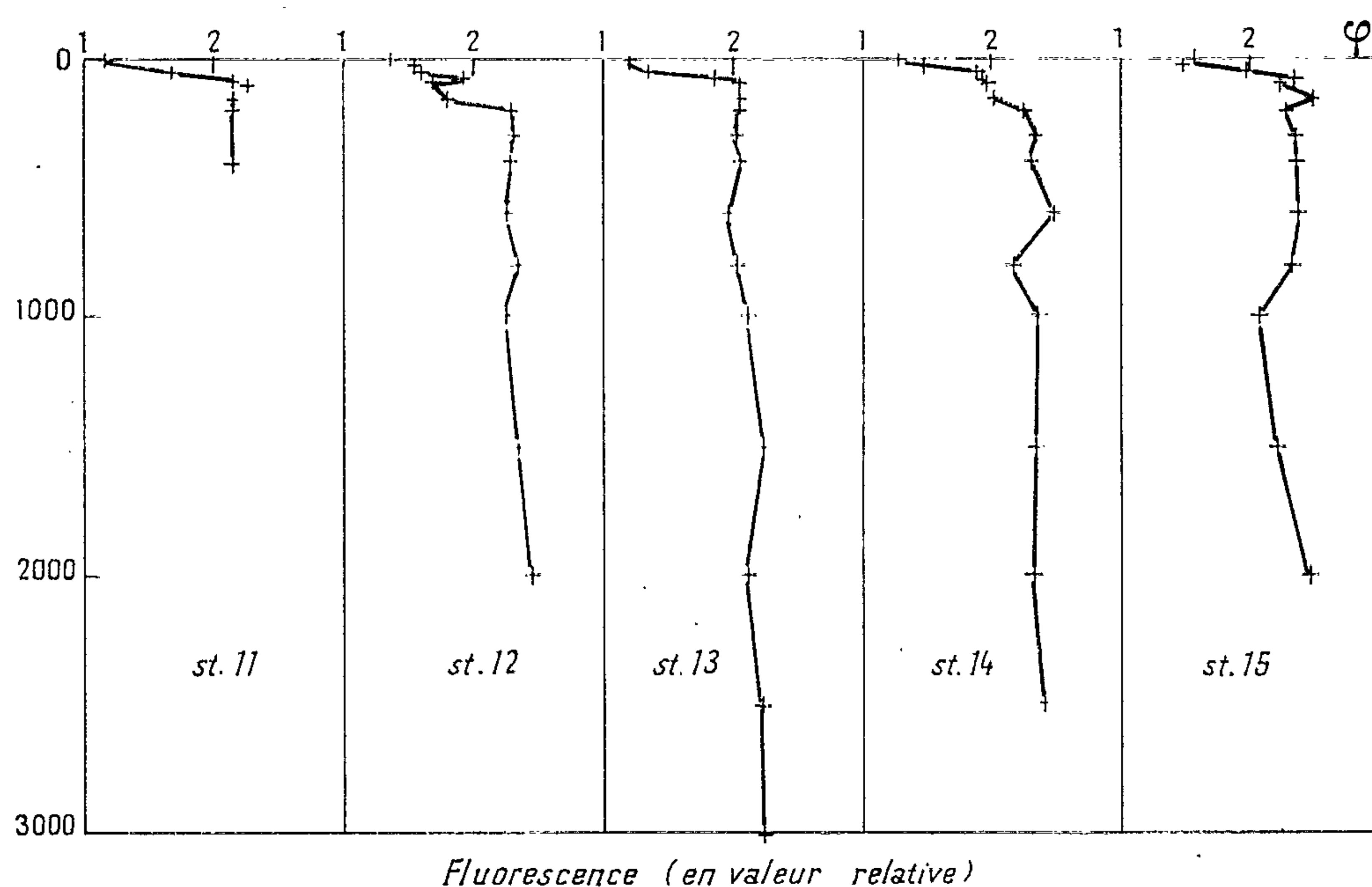


Fig. 2. — Résultats des mesures de fluorescence obtenus aux cinq stations. En ordonnée la profondeur, comptée en mètres.

mer augmente presque du simple au double, tandis qu'aux profondeurs plus grandes ses variations restent en général inférieures à 10 % de sa valeur (2).

L'allure relativement stable de la réponse du photomultiplicateur incite à penser que cette fluorescence naturelle des eaux de mer est due principalement à des substances dissoutes; lorsque interviennent des particules en suspension, comme c'est le cas dans les mesures de diffusion, le signal fourni par le photomultiplicateur est nettement plus fluctuant.

Sur la figure 3 nous avons comparé les propriétés de fluorescence avec celles de diffusion, en portant, pour chaque échantillon prélevé aux cinq stations sus-mentionnées, le coefficient de diffusion β en abscisse et la fluorescence φ en ordonnée. On voit que les cercles, correspondant aux

échantillons prélevés à plus de 75 m de profondeur, forment un « nuage » dont le centre de gravité se trouverait en gros à $\beta = 1,3$ et $\varphi = 2,25$. Par contre pour les échantillons prélevés à 75 m de profondeur et moins, représentés par des croix, il existe un coefficient de corrélation de 0,81 entre β et φ, la fluorescence étant d'autant plus grande que les eaux sont

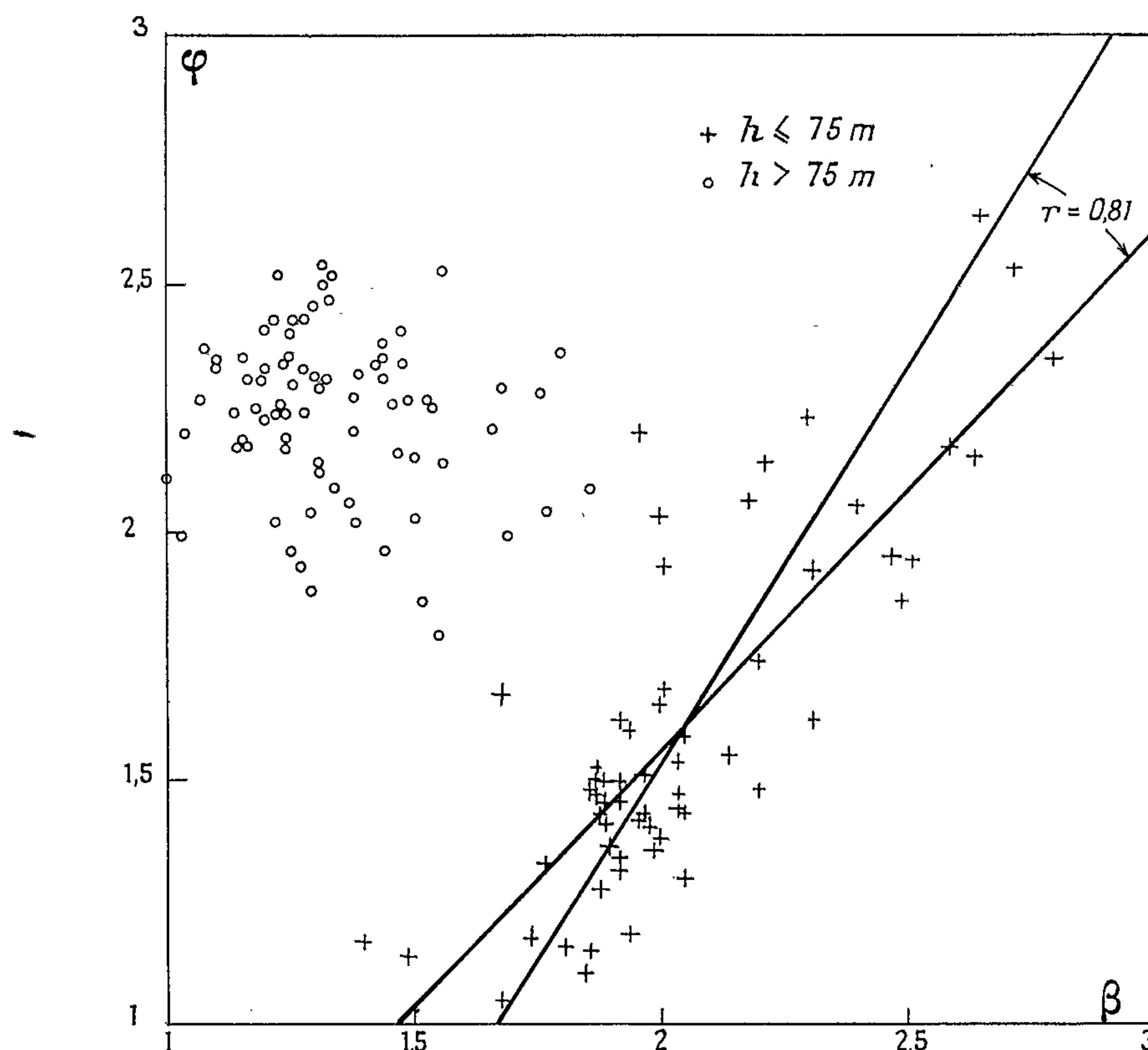


Fig. 3. — Fluorescence φ et coefficient de diffusion β (en lumière blanche et à angle droit du faisceau incident) pour tous les échantillons prélevés aux cinq stations. Les croix correspondent aux échantillons prélevés à moins de 75 m de profondeur, tandis que les cercles correspondent à ceux prélevés aux profondeurs plus grandes. Les deux droites sont les droites de régression obtenues pour les échantillons prélevés à moins de 75 m de profondeur.

plus diffusantes, c'est-à-dire qu'elles contiennent plus de particules en suspension. Cela inciterait à penser que la ou les substances dissoutes provoquant la majeure partie de la fluorescence constituent un produit de désagrégation des particules en suspension intervenant dans les mesures de diffusion, c'est-à-dire principalement du phytoplancton.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 736.

(2) 10*th Pacific Science Congress*, Honolulu, 1961, Abstracts of symposium papers, p. 163.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variation de la teneur et de la répartition des anions et cations des feuilles, jeunes et vieilles, de Tomate, sous l'influence du changement de nature, ammoniacale ou nitrique, de l'alimentation azotée.* Note (*) de M. **Yves Coïc**, Mmes **Christiane Lesaint** et **Françoise Le Roux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La teneur et répartition des cations minéraux et des acides organiques des feuilles, caractéristiques de l'alimentation constamment nitrique ou constamment ammoniacale, varie rapidement sous l'action du changement de nature de la nutrition azotée; mais beaucoup plus rapidement chez les jeunes feuilles que chez les vieilles, ce qui explique des rapports de composition entre jeunes et vieilles feuilles momentanément particuliers.

Nous avons réalisé une expérience d'alimentation nitrique ou ammoniacale de la Tomate pendant 40 jours; puis pendant 7 jours nous avons, soit laissé, soit inversé la nature de la nutrition azotée. Au prélèvement nous avons donc quatre types de plantes : NO_3^-, $NO_3^- + NH_4^+$ (alimentation ammoniacale pendant 7 jours), NH_4^+, $NH_4^+ + NO_3^-$ (alimentation nitrique pendant 7 jours).

Les résultats, résumés dans les deux tableaux, nous permettent : d'une part de préciser certains aspects de l'influence de la nature de la nutrition azotée, en particulier suivant l'âge des feuilles; d'autre part, d'étudier la variation de l'état des cations et anions, sous l'influence du changement de la nature de la nutrition azotée.

En alimentation ammoniacale, l'acidité organique des feuilles de tomate est extrêmement faible. Si, en alimentation nitrique, l'accumulation d'acides organiques constitue un mécanisme de régulation électrostatique en compensant le métabolisme des anions (et NO_3^- en particulier), on peut se demander si un mécanisme de régulation aussi puissant existe en alimentation ammoniacale.

Il y a bien un *métabolisme* (*estérification*) *quantitativement plus grand de l'acide phosphorique, surtout dans les vieilles feuilles*, mais il y a certainement participation relativement plus grande de cations H^+ et aussi d'ions NH_4^+ à l'équilibre électrostatique (le rapport de l'acidité totale, telle qu'elle est mesurée, aux cations totaux, est plus grand en alimentation ammoniacale qu'en alimentation nitrique, surtout dans les jeunes feuilles).

En alimentation ammoniacale tous les acides baissent extrêmement, excepté *le groupe acide quinine + acide shikimique qui, curieusement, deviennent les acides quantitativement les plus importants.*

Lorsqu'on change la nature de l'alimentation azotée, on constate un passage *rapide* des caractéristiques des feuilles inhérentes à l'ancienne alimentation, vers les caractéristiques liées à la nouvelle alimentation azotée. Cette variation est beaucoup moins nette (moins rapide) chez les

	NO_3^-.				$NO_3^- + NH_4^+$.				NH_4^+.				$NH_4^+ + NO_3^-$.			
	Jeunes feuilles.		Vieilles feuilles.		Jeunes feuilles.		Vieilles feuilles.		Jeunes feuilles.		Vieilles feuilles.		Jeunes feuilles.		Vieilles feuilles.	
Matière sèche pour 100 g de matière fraîche....	14,9.		12,2.		18,2.		12,8.		18,1.		13,3.		15,6.		12.	
Milliéquivalents dans 100 g de matière sèche.	A (*).	C (*).	A.	C.	A.	C.	A.	C.	A.	C.	A.	C.	A.	C.	A.	C.
N total (exprimé en méquivalents de NO_3^- ou NH_4^+)...	370	-	255	-	357	-	267	-	417	-	377	-	385	-	348	-
P total (exprimé en PO_4 trivalent)................	55	-	41	-	58	-	58	-	82	-	114	-	58	-	78	-
K^+	-	77	-	88	-	40	-	60	-	45	-	62	-	88	-	108
Ca^{++}..................	-	138	-	270	-	56	-	180	-	16	-	40	-	76	-	96
Mg^{++}..................	-	53	-	93	-	35	-	76	-	10	-	29	-	29	-	30
Cations totaux............		268		451		131		316		71		131		193		234
Acidité totale............	251	-	418	-	123	-	313	-	94	-	139	-	174	-	230	-
Acidité organique.........	137	-	268	-	29	-	144	-	4	-	4	-	75	-	76	-
$PO_4^{\equiv}$..................	22	-	20	-	21	-	27	-	40	-	55	-	18	-	49	-
Cl^-....................	19	-	24	-	14	-	23	-	23	-	22	-	18	-	26	-
$SO_4^=$..................	38	-	45	-	30	-	62	-	17	-	44	-	28	-	41	-

(*) A, anions; C, cations.

vieilles feuilles que chez les jeunes. L'enroulement des jeunes feuilles, causé par une déficience d'alimentation en eau, a complètement disparu 24 h après le passage en alimentation nitrique.

Acides organiques des feuilles de tomates

(exprimés en milliéquivalents pour 100 g de matière sèche).

	NO_3^-.		$NO_3^- + NH_4^+$.		NH_4^+.		$NH_4^+ + NO_3^-$.	
	Jeunes.	Vieilles.	Jeunes.	Vieilles.	Jeunes.	Vieilles.	Jeunes.	Vieilles.
Quinique et shikimique	2,5	2	2,4	1	2,2	2,0	1,7	2,2
Fumarique	0,7	1,0	0,1	0,2	0,5	0,7	0,4	0,3
Succinique	1,3	1,2	0,5	0,8	-	-	1,8	1,7
Malonique	-	1,3	0,1	0,4	-	-	0,5	0,6
Oxalique	50,4	53,7	13,3	39,5	-	-	7,4	4,0
Malique	55,1	110	6,2	53,1	0,9	1,4	46,1	42,2
Citrique	29,4	99,1	6,4	48,8	-	-	17,2	25,3
	139,4	268,3	29,0	143,8	3,6	4,1	75,1	76,3

Passage de l'alimentation NO_3^- *à l'alimentation* NH_4^+. — On constate une baisse considérable de tous les cations, qui nous fait penser à une excrétion de ces cations car la croissance (augmentation de matière sèche) de la plante a été faible. Il y a une baisse corrélative de la teneur en acides organiques.

Si tous les acides organiques quantitativement importants sont touchés (acide malique, oxalique, citrique), c'est l'acide malique qui est le plus labile. Il y a aussi accroissement de l'acide phosphorique. Comme les jeunes feuilles subissent une variation beaucoup plus grande que les vieilles, on constate une différence de composition accentuée entre ces types de feuilles : la teneur en cations minéraux et surtout celle en acides organiques est relativement beaucoup plus grande chez les vieilles feuilles. La teneur en acide oxalique devient alors beaucoup plus forte chez les vieilles feuilles que chez les jeunes.

Passage de l'alimentation NH_4^+ *à l'alimentation* NO_3^-. — La teneur en cations minéraux et surtout en acides organiques croît considérablement. Celle de l'acide phosphorique diminue.

Comme les jeunes feuilles subissent une variation plus rapide que les vieilles, au moment du prélèvement elles arrivent à être presque aussi riches en cations que les vieilles, ce qui ne se rencontre pas en alimentation constamment nitrique ou constamment ammoniacale. Le potassium ayant une teneur supérieure à celle des autres cations en alimentation ammoniacale, il conserve cette place, et sa teneur dépasse celle des plantes constamment alimentées en NO_3^-.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(*Station centrale de Physiologie végétale I.N.R.A., Versailles.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche du syringoside dans quelques groupes botaniques.* Note (*) de M. **Victor Plouvier**, transmise par M. Gabriel Bertrand.

Le syringoside $C_{17}H_{24}O_9$, hétéroside de l'alcool méthoxyconiférylique a déjà été rencontré chez les Oléacées, Caprifoliacées et Scrofulariacées. Des compléments sont apportés ci-dessous sur sa répartition dans ces trois familles; en outre, sa présence est signalée dans quatre nouvelles familles, les Légumineuses, Magnoliacées, Composées et Ephédracées.

Les écorces de rameaux et les feuilles des espèces examinées ont été traitées par une méthode d'extraction déjà décrite [1]. Pour l'identification du syringoside, la coloration qu'il donne avec H_2SO_4 s'est montrée particulièrement utile : sur lame de verre au microscope, elle est d'abord jaune puis verte puis bleu pourpre et se résout plus tardivement en un précipité bleu persistant. Autres caractères utilisés : F 189°, $[\alpha]_D$-18°,5, hydrolyse en syringénine, spectres d'absorption dans l'infrarouge [2] et l'ultraviolet.

1° Oléacées. — Déjà rencontré dans de nombreuses Oléacées [1], le syringoside a été isolé des écorces des 14 espèces suivantes :

Syringa Josikæa Jacq.; *S. Komarowi* Schneid.; *S. microphylla* Diels.; *S. oblata* Lindl; *Phillyrea angustifolia* L. var. *rosmarinifolia*; *Osmanthus* × *Fortunei* Carr.; *O. serrulatus* Rehd.; *Siphonosmanthus Delavayi* Stapf.; *Ligustrum ionandrum* Diels.; *L. Quihoui* Carr.; *L. sinense* Lour.; *Jasminum floridum* Bge.; *J. heterophyllum* Roxb.; *J. humile* L.

Il a été obtenu également à partir des feuilles persistantes des deux *Osmanthus*, du *Siphonosmanthus*, des *Jasminum heterophyllum* et *J. humile.* Les feuilles demi-persistantes des *Ligustrum* et les feuilles caduques des *Syringa* n'en ont pas fourni. La plupart des rendements sont faibles. Trois autres Oléacées en étaient dépourvues : *Ligustrum Massalongianum* Vis., *Jasminum primulinum* Hemsl., *J.* × *stephanense* Lem.

Ainsi, la répartition étendue du syringoside chez les Oléacées se trouve confirmée : elle établit une liaison entre les deux sous-familles (*Oleoideæ* et *Jasminoideæ*) et entre les trois tribus d'*Oleoideæ*. Toutefois, il existe dans chacun de ces groupes, des genres et espèces dépourvus de syringoside et dont la position est sans rapport avec la systématique.

2° Caprifoliacées. — Déjà rencontré chez quatre espèces de *Lonicera* [3], le syringoside a été isolé des écorces des neuf espèces et hybrides suivants : *Lonicera myrtilloides* Purpus, *L. microphylla* Willd., *L. nervosa* Max., *L. nigra* L., *L. Morrowii* A. Gray, *L.* × *bella* Zab. (Rdt 0,42 pour 100 g sec), *L.* × *micranthoides* Zab., *L.* × *muscaviensis* Rehd., *L.* × *notha* Zab. Les feuilles n'en ont pas fourni.

Toutes ces espèces à syringoside appartiennent au sous-genre *Chamæ-*

cerasus L. et sont disséminées dans trois sections parmi des espèces qui semblent en être dépourvues. Aucune distinction hétérosidique n'apparaît donc entre les *Isoxylosteum* et les *Coeloxylosteum*. Rehd. qui sont pourtant séparés par une évolution florale.

Le coniféroside $C_{16}H_{22}O_8$, hétéroside de l'alcool coniférylique a été isolé des écorces de *Lonicera pileata* Oliv. (Rdt 0,18 %), *L. nitida* Wils., *L. pyrenaica* L et *L. orientalis* Lam. var. *caucasica*; les feuilles n'en ont pas fourni. Identification : coloration violette avec H_2SO_4, F 185°, $[\alpha]_D$—66°. Sa présence dans un groupe botanique à syringoside s'explique aisément car ces deux hétérosides voisins peuvent être issus d'une même biogénèse. Le coniféroside avait déjà été signalé chez les Pinacées (*Picea*, *Abies*, *Larix*, *Pinus*), Liliacées (*Asparagus*), Fagacées (*Fagus*, *Quercus*), Chénopodiacées (*Beta*), Oléacées (*Fraxinus*), Composées (*Scorzonera*). La famille des Caprifoliacées est donc la septième dans laquelle on le rencontre.

3° Scrofulariacées. — En 1947, j'ai signalé la présence de syringoside dans les écorces de *Paulownia tomentosa* C. Koch [4]. Mlle M.-M. Chollet ayant mis en doute l'identité de cet hétéroside [5], j'ai jugé utile de confirmer les résultats de mes expériences. Des extractions effectuées sur du matériel de trois provenances ont fourni le même hétéroside (Rdt de 0,60 à 1,55 %). Tous les tests effectués par comparaison avec du syringoside de *Syringa vulgaris* ont montré l'identité des deux substances. Deux auteurs japonais, K. Yoneichi et H. Sawada (1959) ont aussi isolé le syringoside du *Paulownia* et l'ont identifié par oxydations en acides syringique et glucosyringique.

Le syringoside a été obtenu également à partir des écorces de *Paulownia Fargesi* Franch. Les jeunes tiges de ces deux espèces en fournissent déjà en juillet; leurs feuilles en sont dépourvues. Quatre autres *Antirrhinoideæ* à tiges ligneuses, rangées avec les *Paulownia* dans la tribu des *Cheloneæ* n'en ont pas fourni : *Halleria lucida* L., *Freylinia cestroides* Colla, *Scrofularia Scorodonia* L., *Pentstemon ovatus* Dougl.

4° Légumineuses. — Par hydrolyse acide d'un extrait d'écorce de *Robinia Pseud'Acacia*, F. B. Power a obtenu une quantité minime d'acide syringique et de syringénine pouvant faire penser à la présence de syringoside [6]. Ce résultat m'a incité à examiner les écorces des 17 espèces suivantes de Légumineuses ligneuses (*Papilionatæ*) : *Sophora japonica* L.; *S. viciifolia* Hance; *Cladrastis lutea* C. Koch; *Petteria ramentacea* Presl; *Genista cinerea* DC.; *G. hispanica* L. subsp. *occidentalis*; G. *pilosa* L.; *Spartium junceum* L.; *Ulex europæus* L.; *Cytisus scoparius* Link; *Wistaria sinensis* Sweet; *Robinia hispida* L.; *R. Kelseyi* Cowell; *R. Pseud'Acacia* L.; *R. viscosa* Vent.; *Colutea arborescens* L.; *Caragana arborescens* Lam.

Le syringoside a seulement été isolé du *Cladrastis lutea* et du *Genista hispanica*; il a cristallisé facilement à partir des tiges vertes épineuses de *Genista* (Rdt 0,10 %) et même des jeunes pousses en mai. Les feuilles de *Cladrastis* n'en ont pas fourni.

5° Magnoliacées. — Le syringoside a été isolé des écorces de tous les *Magnolia* examinés, soit 14 espèces classées comme suit :

Magnoliastrum DC. : *Magnolia acuminata* L.; *M. macrophylla* Michx.; *M. tripetala* L.; *M. obovata* Thunb.; *M. parviflora* Sieb. et Zucc.; *M. Wilsonii* Rehd.; *M. grandiflora* L. (Rdt 0,76 %); *Gwillimia* Rottler : *M. salicifolia* Maxim.; *M. Kobus* DC.; *M. liliflora* Desrouss.; *M.*×*Soulangeana* Soul.; *M. denudata* Desrouss.; *M. Campbellii* Hook. f. et Thoms.; *M. stellata* Maxim.

Il a été obtenu également à partir des feuilles persistantes (âgées d'un an) de *M. grandiflora*, non des feuilles jeunes en juillet. Les feuilles caduques des autres espèces n'en ont pas fourni, excepté celles de *M. salicifolia* (deux spécimens examinés). Chez le *M. macrophylla*, il est accompagné d'un hétéroside coumarinique, le magnolioside (Plouvier, 1945).

Le syringoside établit une liaison entre les *Magnoliastrum* et les *Gwillimia*, entre les espèces américaines et asiatiques : il prouve ainsi l'homogénéité biochimique du genre *Magnolia*. Trois autres Magnoliacées n'en ont pas fourni : *Liriodendron tulipifera* L., *L. chinense* Sarg. et *Schizandra chinensis* Baill.

6° Composées. — Le syringoside a été isolé des feuilles radicales de *Centaurea Jacea* L., en octobre (Rdt 0,05 %) et même déjà en avril. Cette *Tubulifloræ* à racine vivace est la première plante herbacée dans laquelle on le rencontre. Le *C. Cineraria* L. en renferme également.

7° Ephédracées. — Le syringoside a été isolé des tiges vertes d'*Ephedra Gerardiana* Wall. var. *sikkimensis* (Rdt 0,09 %) et *E. foliata* Boiss. et Kotschy. *E. distachya* n'en a pas fourni.

Par ces résultats, le syringoside apparaît plus largement répandu chez les végétaux; toutefois, il a été recherché sans succès dans de nombreuses plantes ligneuses en dehors des groupes précédents. Sa localisation principale dans les écorces, vérifiée une fois de plus, s'accorde avec son rôle dans la lignification; son existence dans les jeunes pousses d'espèces ligneuses ou herbacées n'avait pas encore été remarquée.

En résumé, le syringoside a été isolé de diverses espèces appartenant à sept familles (Oléacées, Caprifoliacées, Scrofulariacées, Légumineuses, Magnoliacées, Composées, Ephédracées) et le coniféroside de quatre espèces de *Lonicera* (Caprifoliacées).

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 604; 234, 1952, p. 1577; 238, 1954, p. 1835.

(2) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'Infrarouge, Faculté de Pharmacie).

(3) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1013.

(4) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 670.

(5) Mlle M.-M. Chollet, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 425; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 31, 1949, p. 779.

(6) F. B. Power, *Pharm. J.*, 67, 1901, p. 275.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.*)

AGRONOMIE. — *Contribution à l'étude des variations de la composition minérale du suc de maïs soumis à deux types d'alimentation azotée (l'une totalement nitrique, l'autre totalement ammoniacale).* Note (*) de MM. **Wladimir Routchenko** et **Jacques Delmas**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans le cas d'une nutrition azotée exclusivement ammoniacale, au taux de 10 méquiv/l de solution nutritive, on constate dans le suc du maïs au début du stade végétatif une accumulation de NH_4 et de phosphore minéral, corrélativement avec l'apparition de symptômes d'une déficience de la nutrition azotée et d'une intoxication ammoniacale. En fonction des conditions déterminant l'intensité de l'activité photosynthétique de la plante, celle-ci succombe ou parvient à se désintoxiquer. Dans ce dernier cas, on assiste à une chute brutale des taux de NH_4 et de phosphore dans le suc. Par contre, des taux identiques d'azote apporté sous la forme nitrique n'occasionnent aucun trouble.

Les travaux de D. H. Prianichnikof [1] expliquent le comportement différent des plantes vis-à-vis des ions NO_3^- et NH_4^+. Cet auteur a montré que l'organisation de NH_4^+ ne pouvait s'opérer qu'en présence de substances glucidiques provenant, soit des réserves de la plante, soit directement de son activité photosynthétique. Une jeune plante, ne possédant que des réserves limitées de substances glucidiques et ne disposant encore que d'une surface foliaire réduite, ne serait à même d'organiser NH_4^+ qu'à des taux relativement faibles et, si l'absorption devait dépasser en intensité l'organisation, NH_4^+ s'accumulerait dans les tissus en provoquant l' « intoxication ammoniacale ».

Dans la présente étude sur maïs, nous avons utilisé des solutions nutritives [formule de J. Chouteau [2]] contenant des teneurs identiques et relativement élevées en azote, sous forme soit nitrique, soit ammoniacale (10 méquiv/l).

L'expérimentation est conduite en dix vases de végétation, sur sable type Fontainebleau recevant :

les nos 1, 2, 3, 4, 5 : une solution nitrique;

les nos 6, 7, 8, 9, 10 : une solution ammoniacale.

Les pH des solutions nutritives sont contrôlés pendant toute la durée de l'expérimentation.

A différentes reprises, la hauteur des plantes est mesurée, des échantillons sont prélevés, pesés et le suc extrait des tissus conducteurs analysé suivant la méthode Magnitski complétée (N, P, K, Mg, Cl, Ca, NH_4, pH). 24 h avant la dernière analyse, la moitié des plantes de chaque série a été placée à l'abri de la lumière et n'a plus reçu que 65 lx alors que les plantes exposées à la lumière recevaient plus de 600 lx.

1. *Observations relatives à la croissance des plantes.* — On a pu noter *trois périodes* bien différenciées par l'aspect de la végétation :

a. dans la semaine qui a suivi l'émergence des plantes, rien ne distingue encore les plantes nitriques des plantes ammoniacales;

b. la seconde période est caractérisée par l'apparition simultanée sur les plantes ammoniacales de signes d'une déficience de la nutrition azotée et de symptômes d'intoxication ammoniacale : brûlures des pointes des feuilles, points livides devenant transparents, irrégulièrement disséminés sur les limbes; le dépérissement des plantes s'accentue, après quoi intervient une lente amélioration;

c. la troisième période correspond à une reprise de la croissance normale des plantes ammoniacales; on peut situer son début au moment de l'apparition de la 7e feuille.

Quant aux plantes nitriques, leur développement s'est effectué sans à-coups. Cependant, à partir de l'apparition de la 4e feuille, les nouvelles feuilles ont une coloration plus claire et la décoloration des nervures atteste une légère déficience de la nutrition azotée.

		Plantes ammoniacales.	Plantes nitriques.
Poids moyen de la partie aérienne (g).	21 mars...	0,76	1,79
	3 avril...	1,57	8,70
	15 » ...	3,91	18,45
	19 » ...	4,62	27,30
Matière sèche (19 avril)		21,3	14,8
pH		6,1	5,9

2. *Résultats des analyses des sucs.* — Les dosages, effectués sur quatre répétitions, montrent une grande homogénéité des taux de la plupart des éléments, pour un traitement et à un moment donnés.

Taux des éléments minéraux dans le suc
(*en milligrammes par litre ou kilogrammes de matière fraiche*).

	Plantes nitriques.					Plantes ammoniacales.				
Éléments :	21 mars.	3 avril.	15 avril.	19 avril.	19 avril (après ombrage 24 h).	21 mars.	3 avril.	15 avril.	19 avril.	19 avril (après ombrage 24 h).
N NO_3^-.	1 160	200	Traces	Traces	280					
N NH_4^+.	0	40	0	0	0	265	265	10	5	20
P.......	185	305	150	140	175	225	740	315	310	345
K.......	3 325	2 600	2 300	2 150	2 150	6 475	3 650	2 800	2 750	2 550
Mg.....	335	410	360	420	420	350	340	150	225	360
Ca......	120	105	155	380	200	50	70	50	50	70
Cl (g)...	1,15	0,45	0,55	-	0,30	1,30	0,40	0,55	1,15	1,00

Discussion. — L'évolution des taux de NO_3^- dans le suc des plantes nitriques indique qu'à partir du stade de quatre feuilles (3 avril), l'azote absorbé a été organisé dans les plantes soumises à l'éclairement normal, alors que NO_3^- s'accumule lorsque les plantes sont partiellement privées

de lumière. On peut en conclure qu'une concentration de 10 méquiv de NO_3 est *insuffisante*, dans les conditions de l'expérience, pour satisfaire les besoins optimaux de la plante.

Dans les plantes recevant une alimentation ammoniacale, les taux de NH_4 passent de 265 mg/l le 3 avril à moins de 20 mg/l le 15 avril. Ce fait doit être rapproché de la disparition des signes apparents de l'intoxication ammoniacale à partir de ce même stade et de la reprise de la croissance des plantes.

La comparaison des taux de phosphore dans les sucs des plantes nitriques et ammoniacales montre qu'il y a accumulation de phosphore minéral chaque fois que l'absorption *ou l'organisation* de l'azote se trouvent ralenties. On peut se demander si l'accumulation de phosphore qui, le 3 avril, atteint 740 mg/l de suc, soit approximativement cinq fois le taux enregistré normalement dans les sucs des maïs dont la croissance et le rendement approchent de l'optimum, est utile à la plante, et même si elle ne participerait pas à l'état d'intoxication attribué généralement à la seule accumulation de NH_4^+.

Conclusion. — Dans le cas d'une nutrition exclusivement ammoniacale, à partir d'un milieu dépourvu de colloïdes et contenant 10 méquiv de NH_4^+ par litre de solution nutritive, un plant de maïs a présenté, pendant une période débutant quelques jours après l'émergence et s'étendant jusqu'à l'apparition de la 6e ou 7e feuille, des signes extérieurs de trouble de la nutrition azotée. Pendant toute cette période, dans les conditions de l'expérience, le taux de NH_4 dans le suc extrait des tissus conducteurs s'est maintenu à un niveau élevé (260 mg/l). Lorsque les symptômes extérieurs des troubles ont disparu, ce taux est descendu à moins de 20 mg/l.

Dans les mêmes conditions de milieu, mais avec approvisionnement en azote sous la forme nitrique, une teneur de 10 méquiv s'est montrée insuffisante à partir du stade de quatre feuilles. En même temps qu'apparaissaient les signes visibles de cette insuffisance, les taux d'azote dans le suc s'abaissaient (de plus de 1 000 mg/l à 0), ce qui indiquait une réduction totale de NO_3^- dans les racines et une absorption inférieure en intensité aux possibilités d'organisation.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) D. H. PRIANICHNIKOF, *Azote dans la vie des plantes et dans l'agriculture de l'U. R. S. S.*, Moscou, 1945.

(2) J. CHOUTEAU, *Les équilibres acides-bases dans le tabac Paraguay* (*Thèse*, Fac. Sciences, Bordeaux, 1960).

(3) J. DELMAS, W. ROUTCHENKO et Mlle C. BAUDEL, *Contrôle de la nutrition des plantes par l'analyse minérale du suc* (*C. R. Acad. Agric.*, 25 novembre 1959).

(4) W. ROUTCHENKO, *Détermination d'une carence en zinc sur maïs* (*C. R. Acad. Agric.*, 11 octobre 1961, p. 739-741).

(*Station d'Agronomie, I. N. R. A., Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

HISTOCHIMIE. — *Existence d'une activité peptidasique dans la tête de l'épididyme.* Note (*) de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Robert Courrier.

Le segment proximal de la tête épididymaire de neuf mammifères (*Bovinæ, Ovinæ, Caprinæ, Suidæ, Lagomorphæ, Muridæ, Caviidæ, Felidæ, Insectivora*) et d'un oiseau (*Gallus domesticus* L.) hydrolyse fortement la leucyl β-naphtylamine.

L'histoenzymologie épididymaire est à peine ébauchée; mises à part des activités phosphatasiques et estérasiques carboxyliques décelées dans l'épididyme d'*Odocoileus* (1) de *Bos indicus* (2), du Rat [(3) à (6)], du Lapin (7), de l'Homme (8), de la Souris (9), du Cheval, du Bœuf et du Bélier (10), la seule activité enzymatique histochimiquement décelable que nous connaissions est une activité déshydrogénasique (11), mise en évidence dans l'épididyme de la Souris.

J'ai recherché une activité peptidasique sur coupes à la congélation d'épididymes, soit sur tissus frais, soit sur tissus fixés par le formol à 10 % neutre et froid, pendant moins de 24 h. J'ai travaillé avec la technique de Nachlas (12) en utilisant la leucyl-β-naphtylamine; des épididymes de Bélier et d'Agneau, de Chevreau, de Veau, de Porcelet, de Chat, de Hérisson, de Lapin, de Cobaye, de Rat et de Coq ont été étudiés.

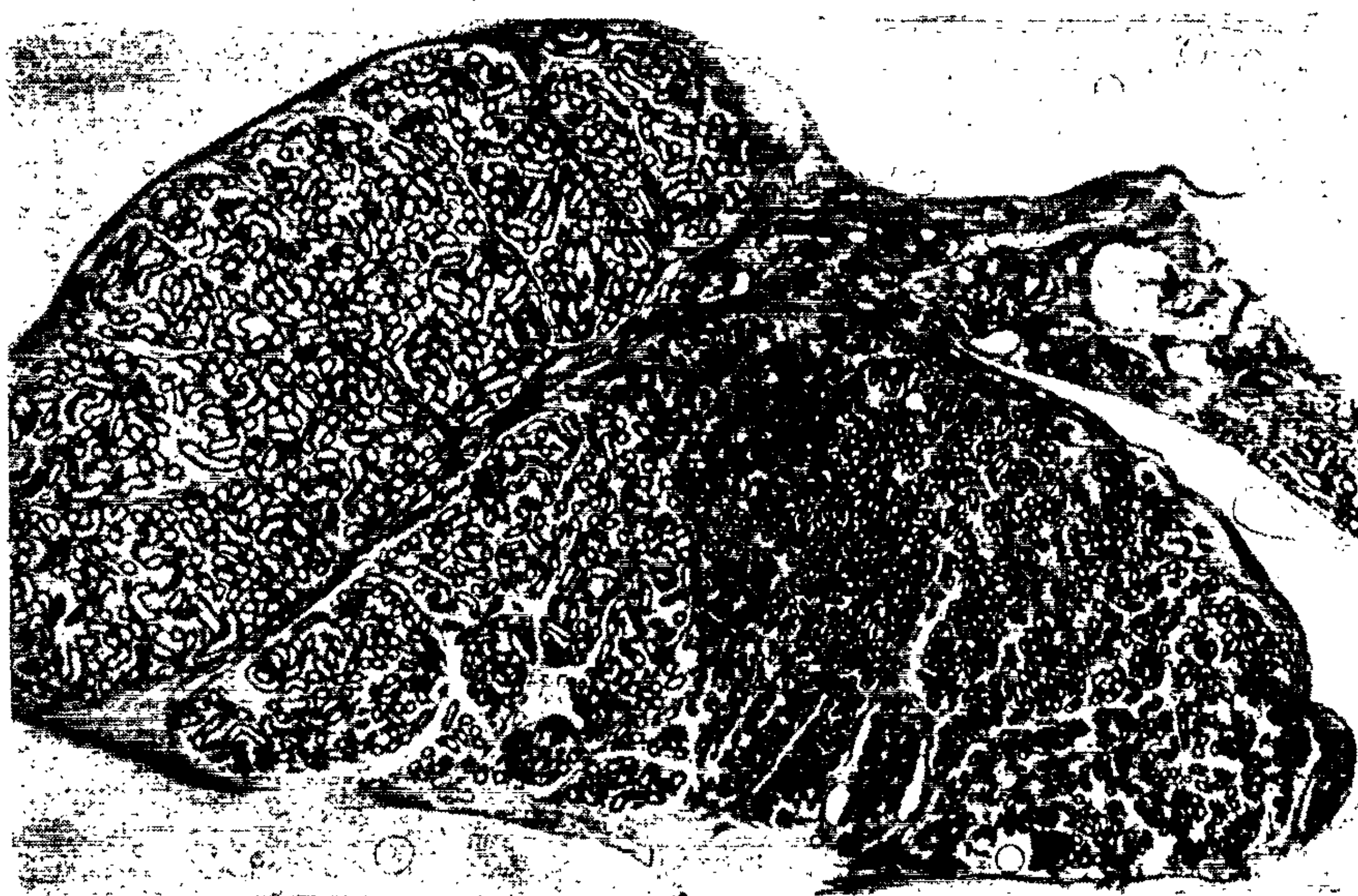
Chez tous ces Vertébrés le segment proximal de l'épididyme est extrêmement riche en peptidase. Chez le Bélier, l'Agneau (*fig.*), le Porcelet, le Chevreau et le Veau, le segment proximal de l'épididyme, proche du plexus pampiniforme a une activité peptidasique de beaucoup prévalente sur celle de tout le reste du tractus génital. Chez le Hérisson, le Lapin, le Cobaye et le Rat, le *rete testis* et l'interstitielle testiculaire sont doués d'une activité peptidasique, plus ou moins forte, mais toujours moindre que l'activité du segment épididymaire proximal.

Chez le Coq, le testicule et le segment distal des voies excrétrices du sperme sont démunis de toute activité peptidasique histochimiquement décelable alors que le segment proximal des voies excrétrices du sperme a une activité peptidasique énorme, équivalente à celle du rein, organe connu (13) pour être l'un des plus riches chez les Gallinacés; quelques minutes de séjour des coupes dans le bain d'incubation suffisent pour faire apparaître le rein et le segment proximal des voies excrétrices du sperme, à l'exclusion de toute autre formation.

Remarques. — L'existence de différences morphologiques régionales épididymaires est bien connue; elle a conduit à distinguer jusqu'à six zones chez le Rat (14) et huit zones chez le Lapin (15); cependant, nous ignorons tout des similitudes et des divergences fonctionnelles éventuelles de ces zones. Il semble que la mise en évidence de l'activité peptidasique per-

mette de distinguer tout un segment épididymaire doué d'une fonction particulière.

Il semble rationnel d'envisager la participation de l'activité peptidasique épididymaire au maintien du taux des acides aminés du liquide séminal, soit que la peptidase épididymaire intervienne pour libérer des acides aminés aux dépens des polypeptides apportés par le sang, soit qu'elle intervienne pour résorber les particules cytoplasmiques libérées par la



Aspect d'une coupe horizontale de la tête de l'épididyme d'Agneau après mise en évidence de l'activité aminopeptidasique. (G × 5.)

maturation des spermatides. On sait en effet, d'une part, que le début de l'épididyme est un lien actif de résorptions et que, d'autre part, une activité aminopeptidasique est impliquée dans certaines résorptions, qu'il s'agisse des segments proximaux du néphron, de la *decidua*, ou de la zone en labyrinthe, proche de la spongieuse, du placenta [([16]), ([17])].

Il n'est pas invraisemblable, enfin, de considérer le segment proximal de la tête épididymaire comme une des sources de l'activité protéolytique ([18]) du sperme.

(*) Séance du 4 juin 1962.

([1]) G. B. Wislocki, *Endoc.*, 44, 1949, p. 167.
([2]) D. H. L. Rollinson, *J. agric. Sc.*, 45, 1955, p. 173.
([3]) H. A. Bern, *Anat. Rec.*, 104, 1949, p. 361.
([4]) R. B. Maneely, *Acta Anat.*, 24, 1955, p. 314 et 32, 1958, p. 361.
([5]) L. F. Cavazos, *Anat. Rec.*, 132, 1958, p. 209.
([6]) P. L. Risley, *Anat. Rec.*, 136, 1960, p. 266.
([7]) H. A. Bern, *Amer. J. Physiol.*, 156, 1949, p. 396.
([8]) W. Montagna, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 55, 1955, p. 629.

([9]) J. M. ALLEN et J. J. SLATER, *Anat. Rec.*, 127, 1957, p. 255 et 129, p. 255; *Anat. Rec.*, 130, 1958, p. 731; *Amer. J. Anat.*, 105, 1959, p. 117; *J. Histochem. Cytochem.*, 8, 1960, p. 50 et 9, 1961, p. 418 et 681.

([10]) L. NICANDER, *Acta morph. neerl. Scand.*, 1, 1958, p. 337.

([11]) J. M. ALLEN et J. J. SLATER, *J. Histochem. Cytochem.*, 9, 1961, p. 221.

([12]) M. M. NACHLAS, D. T. CRAWFORD et A. M. SELIGMAN, *J. Histochem. Cytochem.*, 5, 1957, p. 264.

([13]) L. ARVY, *C. R. Assoc. Anat.*, 47, 1961, p. 74.

([14]) B. L. REID et K. W. CLELAND, *Australian J. Zool.*, 5, 1957, p. 223.

([15]) L. NICANDER, *Acta morphol. neerl. Scand.*, 1, 1957, p. 99.

([16]) V. K. HOPSU, S. RUPONEN et S. TALANTI, *Acta Histochemica*, 12, 1961, p. 305.

([17]) P. BASTIDE, J. BAUDON et G. DASTUGUE, *Ann. Biol. clin.*, 19, 1961, p. 459.

([18]) F. LUNDQUIST et H. H. SEEDORF, *Nature*, 170, 1953, p. 1115.

(*Laboratoire de Physiologie du C. N. R. Z., à Jouy-en-Josas.*)

PHYSIOLOGIE. — *Régulation du rythme cardiaque en hypothermie provoquée à 16-18°C.* Note (*) de MM. **Jean Malmejac**, **Georges Chardon**, **Georges Neverre** et Mlle **Danièle Bonnet**, présentée par M. Robert Courrier.

La bradycardie observée sous forte hypothermie provoquée est le fait d'une réduction générale d'activité, non seulement du système de commande hissien, mais du myocarde. Les périodes réfractaires sont considérablement prolongées et s'opposent à la production de rythmes rapides artificiellement entretenus.

Le cœur de mammifère refroidi jusqu'à 16-18°C bat sur un rythme très ralenti (30 à 40 pulsations/mn) pouvant tomber à 4-8 pulsations/mn si un rythme idioventriculaire, consécutif à une défaillance sinoauriculaire, se produit. L'expérience montre alors que si l'on tente, par une injection endoveineuse d'adrénaline, ou à l'aide d'excitations électriques rythmées du cœur, de provoquer une accélération de l'organe, celle-ci ne peut dépasser certains rythmes : de « fausses systoles », hémodynamiquement inefficaces, se produisent et la pression artérielle carotidienne s'effondre pendant que celle pulmonaire s'élève [Cl. Malmejac et coll., 1960 (1); Cl. Malmejac, 1961 (2); J. Malmejac, D. Bonnet, M. Rognon et J. Syreigeol, 1962 (3)].

Nous nous proposons, dans cette Note, d'établir une relation de cause à effet entre la durée des périodes réfractaires cardiaques et l'apparition de ces accidents.

C'est surtout, dans ces recherches, la phase ST de l'électrocardiogramme qui retiendra notre attention puisqu'elle correspond aux différents aspects de la repolarisation [A. R. Dawe et P. R. Morrison, 1955 (4); L. A. Woodbury, H. H. Hecht et A. R. Christophersen, 1951 (5)] avec ses deux phases [Osborn (6), E. Corabeuf, Ch. Kayser et Y. M. Gargouil, 1956 (7); Ch. Kayser, E. Corabeuf et Y. M. Gargouil, 1956 (8)].

Nos expériences sont poursuivies chez le Chien intubé, sous penthotal starter, puis anesthésié à l'éther en circuit fermé sous oxygène pur. Le refroidissement est obtenu dans un bain à 4°C. Quand la température centrale (rectale) de l'animal est tombée à 30°C, l'éther est supprimé et l'expérience se poursuit, sous ventilation artificielle (pour éviter l'acidose et l'hypercapnie) jusqu'au moment où la température centrale est descendue à 18°C. A ce moment le thorax est largement ouvert pour donner accès au cœur, après section du péricarde.

Les potentiels d'action ventriculaires sont directement enregistrés grâce à deux électrodes de surface fixées sur les ventricules, dans le sens longitudinal. Le tracé du complexe ventriculaire obtenu correspond sensiblement à celui en D_{II} avec ses deux phases QRS et T.

Les excitations sont portées sur le cœur, soit à des rythmes divers, et tombent ainsi dans des phases différentes de la révolution cardiaque

spontanée, soit en utilisant deux stimulateurs, l'un de commande de la systole, l'autre permettant de faire tomber l'excitant-test en un point choisi de cette dernière. En fait, les deux méthodes se complètent.

L'emplacement des électrodes excitatrices est important. Dans nos premières recherches, il correspondait à la zone sinusienne de Keith et Flack. En fait, les résultats sont d'interprétation complexe car interviennent simultanément deux facteurs : le temps de repolarisation du tissu de Purkinje qui est deux fois plus lent que celui de la fibre myocardique [M. H. Draper et S. Weidmann, 1951 (9); E. Corabeuf, R. Distel et J. Boistel, 1953 (10)] et la diminution de la vitesse de conduction auriculo-ventriculaire. Nous plaçons donc une première électrode sur l'oreillette droite et la seconde sur le ventricule droit.

Nous retiendrons trois types de réponse aux stimulus portés :

— négative, correspondant à la phase réfractaire absolue;

— de « fausse systole », correspondant à une onde de contraction se propageant de la base du cœur vers la pointe, sans incidence hémodynamique valable [J. Malmejac, D. Bonnet, M. Rognon et J. Syreigeol, 1961 (3)];

— positive, avec systole normale.

1° La période réfractaire totale est très prolongée : elle varie de 500 à 700 ms et dépasse les limites de la phase de dépolarisation dont la partie terminale correspond à l'onde T (l'espace ST est, en moyenne, de 400 à 500 ms, à 17-18°C, chez le Chien). Le fait s'accentue d'ailleurs à de plus basses températures puisque, pour B. F. Hoffman (11), la durée de la période réfractaire absolue peut correspondre à deux fois celle de dépolarisation à 13°C.

2° Une phase réfractaire *relative* succède à celle absolue. Elle est de courte durée et n'excède pas 100 à 150 ms. C'est pendant cette phase que se produisent les « fausses systoles » hémodynamiquement inefficaces. Chacune d'entre elles prolonge la période réfractaire relative et peut être suivie de plusieurs de ces systoles si des excitations sont portées dans les 100 à 200 ms qui suivent chacune d'entre elles. C'est ainsi qu'on assiste à ces véritables salves de ces systoles pendant lesquelles la pression carotidienne s'effondre.

3° L'excitation portée sur le cœur provoque toujours une extra-systole normale si elle tombe après la période réfractaire relative, soit 650 à 800 ms après le début de la systole ventriculaire précédente. C'est ainsi que des excitations rythmées, portées sur le cœur refroidi, sont toutes efficaces et génératrices de systoles normales si elles sont au rythme de 60 à 70 par minute (tous les 1000 à 850 ms). Certaines sont inefficaces, et génératrices de « fausses systoles », quand elles sont portées au rythme de 80 à 90 par minute (tous les 750 à 650 ms). Elles sont toutes inefficaces si le rythme d'excitation est de l'ordre de 120 par minute (tous les 500 ms).

Les dysfonctionnements cardiaques observés en hypothermie à 17-18°C,

quand le cœur est sollicité à accélérer son rythme, s'expliquent par la durée des périodes réfractaires. Celle relative prend une importance particulière dans le déterminisme de défaillances cardiaques avec effondrement tensionnel artériel, et s'étend dans la première partie de la « diastole électrique » du cœur.

Les mécanismes par lesquels la période réfractaire s'allonge de plus en plus en hypothermie après celle de repolarisation, ceux qui président à la propagation de cette onde contractile hémodynamiquement inefficace sous l'effet d'excitations tombant dans la période réfractaire relative, restent à préciser.

(*) Séance du 14 mai 1962.

(1) CL. MALMEJAC, R. FREDENUCCI et M. C. LIARAS, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 591.

(2) CL. MALMEJAC, *Étude expérimentale sur les possibilités d'interventions prolongées sur cœur exsangue sous hypothermie contrôlée à* 16-18°C (*Thèse Médecine*, Alger, 1961).

(3) J. MALMEJAC, D. BONNET, M. ROGNON et J. SYREGGEOL, *C. R. Soc. Biol.* (Alger), décembre 1961.

(4) A. R. DAWE et P. R. MORRISON, *Amer. Heart J.*, 49, 1955, p. 367-384.

(5) L. A. WOODBURY, H. H. HECHT et A. R. CHRISTOPHERSEN, *Amer. J. Physiol.*, 164, 1951, p. 307-318.

(6) J. U. OSBORN, *Amer. J. Physiol.*, 175, 1953, p. 389-398.

(7) E. CORABEUF, CH. KAYSER et Y. M. GARGOUIL, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1444 et 1673.

(8) CH. KAYSER, E. CORABEUF et Y. M. GARGOUIL, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1789.

(9) M. H. DRAPER et S. WEIDMANN, *J. Physiol.*, 115, 1951, p. 74.

(10) E. CORABEUF, R. DISTEL et J. BOISTEL, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1757.

(11) B. F. HOFFMAN, in *The Physiologie of induced Hypothermia*, Nat. Acad. Sc., Washington, 1956, p. 302.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine d'Alger.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Importance de la chute des Flagellés calcaires pour la fertilité profonde des mers chaudes.* Note (*) de MM. **Francis Bernard** et **Bernard Elkaïm**, présentée par M. Louis Fage.

En mers chaudes, loin des côtes, les êtres dominants du plancton végétal sont des Coccolithophorides du genre *Cyclococcolithus* ([1]). Ils se divisent sous forme palmelloïde dépourvue de flagelles, faisant alors des amas rouge vif, visibles à l'œil nu s'ils ont plus de 100 cellules. La vitesse de chute de ces amas dans la mer, mesurée par nous, leur permet d'atteindre les plus grandes profondeurs en 1 à 6 jours, et de fournir ainsi aux animaux abyssaux des vitamines élaborées dans les couches ensoleillées.

C'est en 1922 que H. Lohmann a décrit pour la première fois les stades palmelloïdes de division des *Coccolithus*, mais il ne signalait ni l'abondance de ces stades en mer ni les nombres élevés de cellules qu'ils peuvent atteindre. Durant nos recherches à Monaco (1936-1939), la fréquence et le volume de ces amas palmelloïdes nous ont frappés. Ils sont encore bien plus communs au large de l'Algérie et, depuis le bathyscaphe F.N.R.S. 3 ([2]), l'un de nous en a vu de nombreux exemplaires au Sud de Toulon jusqu'à 2 200 m de profondeur. Il peut y en avoir de 0 à 20 dans un volume de 10 l d'eau.

A l'œil nu, ces amas se présentent comme des lamelles ou des globules de teinte rouge vermillon très intense, mesurant 0,1 à 3 mm. D'après J. Lecal (1951) ([3]), cette vive couleur n'est pas due à des caroténoïdes, mais à des promélanines. Elle permet aux *Coccolithus* d'absorber électivement les radiations bleues, qui sont à la fois les plus intenses dans le spectre solaire et les plus pénétrantes dans les océans. Nous avons expérimenté sur l'espèce *C. fragilis* Lohm., la seule très banale en Méditerranée.

Chaque cellule de *Cyclococcolithus* ayant de 12 à 16 μ de diamètre, il faut attendre un certain nombre de mitoses pour qu'un groupe en soit visible sans microscope. Les amas étudiés ci-dessous avaient environ de 4 000 à 55 000 cellules et mesuraient au moins 0,5 mm. Nous expérimenterons ensuite sur des amas plus petits. Les stades 4, 8, 32 et 64 sont invisibles à l'œil nu, mais à partir de 128 éléments on peut les apercevoir.

Les amas cités dans le tableau I ont presque tous été pêchés à 10 m de profondeur au large d'Alger, les 6 et 7 mai 1962. Peu après la prise, leur vitesse de chute a été mesurée au chronomètre dans un grand tube, de 110 cm de long et 6 cm de diamètre intérieur, contenant de l'eau de mer fraîche filtrée, de salinité 38,2 ‰, à une température de 19°. Ce tube nous a été prêté par des géologues d'Alger, qui l'utilisaient pour étudier la vitesse de sédimentation des particules.

Voici d'abord les nombres obtenus :

TABLEAU I.

Vitesse de chute de huit amas palmelloïdes de Cyclococcolithus fragilis *Lohm.*

Dimensions de l'amas		Nombre approximatif de cellules.	Vitesse de chute (cm/s).	Chute maximale en mètres par jour en mer très calme.
longueur (mm).	largeur (mm).			
0,54	0,45	4 800	0,45	386
0,96	0,28	5 200	0,68	587
1,10	0,25	5 600	0,75	647
0,75	0,60	9 000	0,69	592
1,0	0,8	16 000	2,0	1 720
1,2	0,8	19 200	2,38	2 050
2,30	0,87	40 000	3,9	3 350
2,25	1,2	55 000	7,14	6 150

Le dernier amas cité, de 55 000 cellules environ, a été pris par la *Calypso* au large d'Oran, en juin 1960, à 250 m. Il était fixé au formol neutre, mais méritait d'être étudié parce qu'il s'agit d'un des plus gros amas recueillis jusqu'à présent.

Si la forme de certains amas était sphérique, on pourrait évaluer leur différence de densité avec l'eau en appliquant la loi de Stokes. Malheureusement, presque tous offrent l'aspect d'une mince lame, de deux à quatre assises de cellules, souvent en forme de rectangle ou d'ovoïde à bords irréguliers, ne permettant aucun calcul valable. Tout ce qu'on peut dire, d'après la structure des *Cyclococcolithus* et leur vitesse de chute, c'est que leur densité moyenne doit être de l'ordre de 1,25. Le squelette calcaire occupe au moins 10 % du volume cellulaire, et ces Flagellés sont parmi les plus pauvres en huile et en vacuoles.

Bien que cette forme en lamelles freine beaucoup la chute, on voit que la retombée est très rapide. Dans une mer très calme, supposée sans courants et de viscosité uniforme, des amas de plus de 20 000 cellules peuvent atteindre le fond moyen de la Méditerranée occidentale (2100 m) en une seule journée. Des amas plus petits l'atteindraient en 2 à 6 jours. Sans arriver jusqu'au fond, tous les amas étudiés parviendraient en moins de 24 h dans la zone obscure sans photosynthèse, qui commence vers 200 m en Méditerranée et plus haut dans les autres mers moins transparentes. De gros amas y parviendraient en quelques heures.

Bien entendu, ces menues particules peuvent être entraînées et maintenues à niveau assez constant par les courants marins habituels. Mais n'oublions pas que les régions parcourues par des courants profonds actifs ne représentent qu'une partie des mers, au plus 1/5e de leur volume en Méditerranée. Au large d'Alger, le courant atlantique de surface descend souvent à moins de 50 m, et le courant oriental, régnant de 290 à 450 m,

est assez localisé : en règle habituelle, des amas de *C. fragilis*, formés dans la couche euphotique, peuvent atteindre ensuite de grands fonds. De tels amas prennent naissance aussi en profondeur, où cette espèce abonde également ([4]), mais elle est autotrophe dans la zone ensoleillée, ce qui entraîne, d'après nos résultats, des conséquences inédites sur le cycle biologique dans les mers chaudes où dominent les *Coccolithus*.

Les Diatomées, principaux autotrophes des mers froides ou dessalées, tombent beaucoup plus lentement et peuvent se mouvoir. D'après les travaux de l'école de Plymouth, une cellule de Diatomée est rapidement décomposée par les Bactéries. A part certaines régions à courants descendants (comme l'Antarctique), il n'y a aucune chance pour que les vitamines élaborées en surface par les Diatomées parviennent abondamment en grande profondeur.

Au contraire, un amas palmelloïde de *Coccolithus*, dense, immobile et revêtu d'une épaisse coque gélatineuse, ne doit pas être décomposé avant d'atteindre les couches aphotiques. Il y a donc, en mer chaude, des ressources en vitamines bien plus grandes pour les animaux profonds. Dans l'avenir, nous espérons récolter quelques décigrammes de ces amas, pour y doser carbone et vitamines et connaître ainsi le pouvoir nutritif des Flagellés calcaires, si dominants dans le contenu stomacal d'une foule d'animaux planctoniques à tous niveaux.

(*) Séance du 4 juin 1962.
([1]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2045.
([2]) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1968.
([3]) *Ann. Int. Océanogr.*, 16, 1951, p. 265-362.
([4]) *Ann. Inst. Océanogr.*, 26, 1961, p. 62-160.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences d'Alger.*)

GÉNÉTIQUE. — *Multiplication autonome de l'épisome sexuel d'*Escherichia coli K 12 *dans une souche Hfr* (1). Note (*) de M. **François Cuzin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une souche Hfr contenant le facteur épisomique F-Lac+ a été isolée au cours de croisements entre une souche F-Lac+ et une souche Hfr phénotypiquement F−. Ce résultat indique que la présence dans le chromosome du facteur F à l'état intégré n'est pas incompatible avec la multiplication autonome de ce même épisome.

On sait que la présence d'un prophage inhibe la multiplication autonome dans la bactérie du matériel génétique d'un phage homologue. La question se pose de savoir si les autres éléments épisomiques connus (2), attachés au chromosome, empêchent la multiplication autonome des épisomes homologues. On peut en particulier rechercher si un épisome sexuel F (3) est susceptible de se multiplier de façon autonome dans une bactérie comportant l'épisome sous forme intégrée (Hfr). Pour cela, nous avons cherché à transférer par conjugaison à une souche Hfr utilisée comme « receveur », l'épisome F sous la forme F-Lac+ (4). Dans les conditions habituelles de croisement (5), 10^8 bactéries F-Lac+ ont été mises en présence de 10^7 bactéries Hfr Lac− (6) [souche AB 311 (7)]; ces dernières avaient préalablement été maintenues pendant 40 h environ en culture aérée : on sait que, dans ces conditions, le caractère Hfr n'est pas exprimé phénotypiquement, et que les bactéries peuvent jouer dans les croisements le rôle de « receveur » (8). La souche Hfr est résistante à la streptomycine, la souche F-Lac+ utilisée comme « donneur » est sensible.

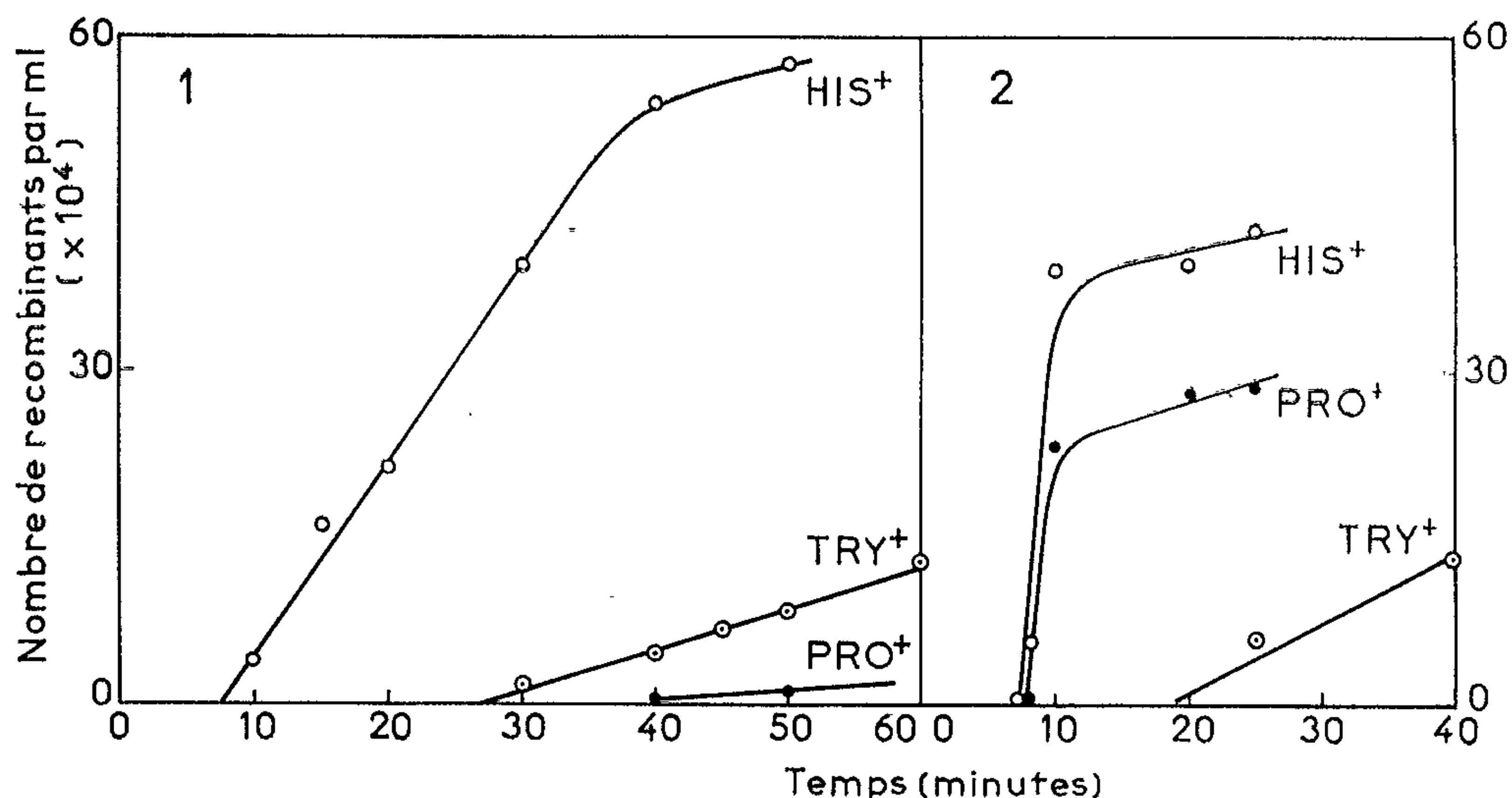
L'observation, sur milieu EMB additionné de lactose et de streptomycine, des colonies issues des zygotes montre que le plus grand nombre des bactéries Hfr ont conservé le caractère Lac−. Toutefois, une faible fraction (de l'ordre de 4 ‰) ont acquis le caractère Lac+. Certaines colonies Lac+, produisent des clones stables contenant le facteur épisomique F-Lac+.

Ces souches ont conservé le caractère Hfr parental : dans les croisements avec des bactéries F−, elles restent capables de transférer à haute fréquence la même séquence de caractères génétiques [O His Try Gal Lac . . . (6)].

Elles présentent de plus toutes les propriétés caractéristiques des souches F-Lac+ : on sait, d'une part (4) que l'épisome F-Lac+ est susceptible de s'attacher au chromosome bactérien avec une fréquence élevée, en un point spécifique, voisin des gènes Lac du chromosome, rendant ainsi la bactérie apte à transférer par conjugaison à une bactérie F−, une séquence orientée de gènes : O Pro L T His Try Gal Lac (6). Les bactéries Hfr (F-Lac+) deviennent ainsi capables de transférer *deux* séquences orientées distinctes. L'étude de la cinétique de la formation des recombinants montre en

effet le transfert simultané des deux séquences de caractères : on voit sur la figure 1 que le délai nécessaire à l'apparition des premiers recombinants ayant reçu le gène *His* est sensiblement égal dans les croisement Hfr (F-Lac^+) × F^- et Hfr × F^-, mais que les recombinants Pro^+ apparaissent beaucoup plus tôt dans le premier type de croisement.

D'autre part, dans cette souche Hfr, comme dans les bactéries F-Lac^+ typiques, l'épisome se multiplie à l'état autonome, ce qui est démontré par la production spontanée à faible taux de clones Lac^- (qui sont du type Hfr parental), ainsi que par la possibilité de transfert à haute fréquence par conjugaison, du facteur F-Lac^+ à des bactéries F^-.



Cinétique de la formation des recombinants dans les croisements.

1. Hfr His^+ Try^+ Pro^+ T^- L^- × F^- His^- Try^- Pro^- T^+ L^+.
2. Hfr His^+ Try^+ Pro^+ T^- L^- (F-Lac^+) × F^- His^- Try^- Pro^- T^+ L^+ (6).

Environ 10^7 bactéries Hfr et 10^8 bactéries F^- sont mélangées au temps 0 et le mélange est placé à 37°; des prélèvements sont effectués aux temps indiqués, les croisements sont interrompus par agitation mécanique, et des étalements sont effectués sur les différents milieux sélectifs, les bactéries Hfr étant contre-sélectionnées par leur exigence en thréonine et en leucine.

Il apparaît donc que l'état intégré et l'état libre du facteur épisomique F ne sont pas toujours mutuellement exclusifs. Cependant, on sait que dans les croisements, les souches Hfr ne transmettent jamais aux zygotes l'épisome F sous sa forme autonome : les descendants sont le plus souvent du type F^-, quelquefois Hfr, jamais F^+. Ceci peut suggérer une analogie avec le cas des bactéries lysogènes (2).

Nos résultats ne sont compatibles avec l'existence d'un système de régulation analogue à celui du prophage que si l'on admet que, dans le croisement F-Lac^+ × Hfr, un type particulier d'épisome (analogue aux mutants « virulents » des bactériophages tempérés) est sélectionné, qui échappe à la répression par l'épisome intégré.

On peut aussi envisager l'hypothèse qu'il n'existe pas de répression, ni d'immunité des bactéries Hfr vis-à-vis des épisomes F. Au cours des croisements Hfr $\times$ F^-, le transfert d'épisomes libres serait alors empêché par le transfert du matériel chromosomique.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la National Science Foundation des États-Unis d'Amérique.

(2) F. JACOB et E. WOLLMAN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 154; F. JACOB, P. SCHAEFFER et E. WOLLMAN, *10th Symp. Soc. Gen. Microb.*, 1960, p. 67.

(3) L. L. CAVALLI-SFORZA, J. LEDERBERG et E. M. LEDERBERG, *J. Gen. Microb.*, 8, 1953, p. 89; W. HAYES, *J. Gen. Microb.*, 8, 1953, p. 72.

(4) F. JACOB et E. A. ADELBERG, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 189.

(5) F. JACOB et E. WOLLMAN, *La sexualité des bactéries*, Masson, Paris, 1959.

(6) Synthèse de l'histidine (His), du tryptophane (Try), de la proline (Pro), de la leucine (L), de la thréonine (T), fermentation du lactose (Lac), du galactose (Gal), sensibilité à la streptomycine (S).

(7) A. L. TAYLOR et E. A. ADELBERG, *Genetics*, 45, 1960, p. 1233.

(*Service de Génétique microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la nature du répresseur assurant l'immunité des bactéries lysogènes* ([1]). Note (*) de M. **François Jacob**, Mme **Raquel Sussman** et M. **Jacques Monod**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'activité du répresseur formé par certains allèles du gène régulateur du phage λ peut être restaurée par des suppresseurs bactériens connus pour restaurer l'activité de différentes protéines bactériennes ou phagiques modifiées par mutation. Ce répresseur paraît donc contenir un élément protéique.

Chez les bactéries lysogènes, les fonctions virales du prophage et du matériel génétique de phages homologues surinfectants sont inhibées (immunité) par un système de répression spécifique analogue à celui qui règle le taux de synthèse de nombreuses enzymes. Cette répression serait assurée par le produit cytoplasmique, ou répresseur, d'un gène régulateur du phage ([2]). Dans le cas du bactériophage [([3]), ([4])], comme dans celui de la β-galactosidase ([5]), la répression peut s'établir en présence d'inhibiteurs des synthèses protéiques, tels que le chloramphénicol ou le 5-méthyl-tryptophane. Ces observations paraissaient suggérer que les répresseurs ne sont pas de nature protéique, mais plutôt polynucléotidique. Cette conclusion se heurte à plusieurs difficultés : 1° elle implique que les produits primaires des gènes régulateurs ne sont pas transcrits en chaînes polypeptidiques et, par conséquent, diffèrent de ceux des gènes de structure; 2° dans le cas des systèmes induits par un métabolite spécifique, l'interaction entre ce métabolite et le polynucléotide répresseur est difficilement concevable sans l'intervention d'une protéine spécifique; 3° il est plus facile de rendre compte des propriétés des différentes mutations connues du gène régulateur si le répresseur possède un constituant protéinique.

L'identification du répresseur ne peut actuellement être envisagée que par voie indirecte. Pour tenter de déceler un constituant protéinique dans le système de répression, nous avons cherché à démontrer que l'expression d'un gène régulateur comporte une transcription en chaîne polypeptidique. Pour cela, nous avons étudié l'effet de certains suppresseurs, connus pour agir au niveau de cette transcription ([6]) sur des mutations du gène régulateur (C_1) du phage λ. Nous avons utilisé des souches d'*Escherichia coli* K 12 contenant des suppresseurs pour des systèmes connus. Certaines mutations affectant les gènes de structure du phage λ empêchent la multiplication de celui-ci chez les bactéries 112 (galactose⁻, cystéine⁻, histidine⁻) ([7]), mais non chez certains mutants de 112 (112-Su) possédant un suppresseur qui restaure simultanément la capacité d'utiliser le galactose et de synthétiser la cystéine ([8]). A partir du phage λ ind^- ([1]), 300 mutants indépendants du gène régulateur C_1 ont été isolés qui forment

des plages claires sur les bactéries 112, car ils ne peuvent les lysogéniser faute de former un répresseur actif. Onze de ces mutants forment des plages troubles sur 112-Su qu'ils peuvent lysogéniser. Il est donc clair qu'un certain type de suppresseur bactérien peut restaurer le phénotype C_I^+ de certains allèles C_I ($C_{I\,Su_A}$). L'analyse génétique indique que les mutations $C_{I\,Su_A}$ peuvent affecter plusieurs sites du locus C_I. Toutefois, on observe des récurrences fréquentes, ce qui suggère qu'un petit nombre de sites est sensible à l'action de ce suppresseur. C'est précisément ce qu'on attend si toutes ces mutations indépendantes ont chacune pour effet de substituer à un acide aminé *a*, un autre *b*, dans des régions données d'une chaîne peptidique gouvernée par le gène C_I. Le suppresseur bactérien permettrait, avec une certaine probabilité, la substitution inverse lors de la transcription en chaîne peptidique. On peut montrer que c'est bien le système de répression qui est en jeu : en induisant des bactéries 112 (λ^+) ou 112-Su (λ^+) par la lumière ultraviolette, puis en les infectant par des mutants ind^- $C_{I\,Su_A}$ on constate que le développement du prophage par le répresseur ind^- $C_{I\,Su_A}$ n'est inhibé que chez les bactéries 112-Su (λ^+).

L'ensemble de ces résultats semble bien montrer que la répression implique une transcription en polypeptide de l'information génétique contenue dans le gène régulateur C_I. En raison des fonctions que doit assurer le répresseur, il paraît peu vraisemblable que celui-ci soit une substance de faible poids moléculaire. Il semble donc que l'élément peptidique, déterminé par le gène régulateur, ne soit pas une enzyme assurant la synthèse du répresseur, mais plutôt le répresseur lui-même, ou un constituant du répresseur. Cette conclusion ne paraît pas être incompatible avec l'observation que la répression peut s'établir en présence d'inhibiteurs des synthèses protéiques, si un très petit nombre de répresseurs spécifiques suffit à assurer une répression complète du système correspondant. En présence des inhibiteurs, les RNA messagers du gène régulateur pourraient s'accumuler de façon suffisante pour que, une fois l'inhibiteur enlevé, un petit nombre de molécules de répresseurs soit rapidement formé, permettant d'assurer une répression immédiate. Dans le cas du phage P 2, l'immunité des bactéries lysogènes n'est pas un phénomène absolu, mais dépend du nombre de phages surinfectants : si chaque bactérie lysogène est infectée avec un petit nombre de phages homologues, les phages ne se développent pas. Avec une multiplicité d'infection dépassant 20 à 30, on observe une multiplication du phage ([8]). Nous avons observé un phénomène tout à fait similaire dans le cas de bactéries lysogènes λ infectées par des mutants λ C_I. Tout se passe comme si, au-dessus d'une certaine multiplicité d'infection, toutes les molécules de répresseur étaient fixées et que l'excès de particules de phages pouvait alors se multiplier. Cette hypothèse est étayée par le fait que si une multiplicité d'infection de 25 à 30 permet à 50 % de bactéries perpétuant un seul prophage λ de produire du phage, il faut une multipli-

cité de 60 à 70 pour obtenir le même résultat avec des bactéries perpétuant deux prophages λ. Si ce phénomène correspond bien à une inhibition des molécules du répresseur spécifique, il suggère que celles-ci agissent de façon stœchiométrique et sont, dans une bactérie, présentes en très petit nombre.

En conclusion, le produit du gène régulateur du phage semble être formé en faible quantité, mais l'expression de ce gène comme celle des gènes de structure, paraît comporter une transcription en chaîne peptidique pour la synthèse du répresseur.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) F. JACOB, *The Harvey Lectures*, séries 54, 1958-1959, p. 1-39; F. JACOB et J. MONOD, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318-356.

(3) L. E. BERTANI, *Virology*, 13, 1961, p. 378-380.

(4) F. JACOB et A. CAMPBELL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3219.

(5) A. B. PARDEE et L. S. PRESTIDGE, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 545-547.

(6) S. BENZER et S. P. CHAMPE, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 47, 1961, p. 1025-1038; C. YANOFSKI, D. R. HELINSKI et B. M. MALING, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 26, 1961, p. 11-24.

(7) E. L. WOLLMAN, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 281-293.

(8) A. CAMPBELL, *Virology*, 14, 1961, p. 22-32.

(9) L. E. BERTANI, *Virology*, 13, 1961, p. 378-380.

(*Service de Génétique microbienne de l'Institut Pasteur, Paris.*)

RADIOBIOLOGIE. — *L'imidazole et certains de ses dérivés en radioprotection chimique.* Note (*) de M. **Renaud Rinaldi** et M[lle] **Yvette Bernard**, transmise par M. Louis Néel.

L'importance biologique du noyau imidazole et les propriétés pharmacodynamiques intéressantes de nombreux composés contenant cet hétérocycle nous ont incités à entreprendre l'étude de l'activité radioprotectrice de ce noyau et de quelques-uns de ses dérivés. Notre travail avait pour but d'étudier, non seulement les propriétés radioprotectrices propres de ces composés, mais également d'évaluer, si possible, l'incidence des différentes substitutions effectuées sur ce cycle.

Matériel et technique. — Le test utilisé pour mettre en évidence l'activité protectrice éventuelle de ces corps est la réduction de la mortalité chez des souris soumises à une irradiation léthale pour tous les animaux témoins ([1]).

Parmi les huit produits étudiés, deux seulement, le noyau imidazole et le Basolan existent dans le commerce. Par suite, nous avons dû réaliser au laboratoire, en nous référant à des travaux antérieurs [([2]) à ([5])], la synthèse des six autres composés. Indépendamment du noyau imidazole nous avons expérimenté les dérivés suivants :

— la 2-imidazolinone;
— la 4-méthyl-2-imidazolinone;
— la 1-méthyl-2-mercapto-imidazole ou Basolan;
— la 4-méthyl-2-thione-imidazoline;
— la 2.2.4.4-tétraméthyl-5-thione-imidazolidine;
— la 2.2.4-triméthyl-5-thione-imidazolidine;
— la 2-phényl-4.4-diméthyl-5-thione-imidazolidine.

La détermination de la toxicité aiguë de ces corps a été faite par une méthode d'approximations successives décrite par Dixon et Mood ([6]) et reprise par Kimball, Burnett et Doherty ([7]). Elle est chiffrée par la DL_{50}/30 jours.

Les animaux utilisés sont des souris C 3 H/Jax âgées de 12 à 18 semaines. L'administration de rayons X se fait à l'aide d'un générateur fonctionnant sous tension continue de 180 kV, avec une intensité de 18 mA. Les animaux, placés à 50 cm de la source filtrée par une plaque de cuivre de 0,5 mm d'épaisseur, reçoivent une dose de 80 r/mn.

Sur le lot des 10 animaux irradiés en une fois, cinq sont des témoins ayant reçu une injection intrapéritonéale de soluté physiologique. Les cinq autres souris sont traitées par les composés étudiés mis en solution extemporanément et injectés par voie intrapéritonéale 5 mn avant l'irradiation.

La dose de rayons X donnée étant suffisante pour obtenir une mortalité de 100 % chez les animaux témoins, la survie à 30 jours des souris protégées sert à chiffrer l'activité radioprotectrice des produits étudiés.

Résultats. — Les premières expériences, faites avec les différents produits et une dose de 800 r, ont montré qu'après une injection intrapéritonéale de protecteur égale à la moitié de la DL_{50} la protection obtenue est intéressante avec l'imidazole (35 % de survie), faible avec les 5-thione-imidazolidines (7 à 17 % de survie) et nulle avec les imidazolinones et les 2-thione-imidazolines.

L'expérimentation, reprise avec des quantités de produits légèrement inférieures : 0,35 mg par gramme d'animal pour tous les composés étudiés, a donné des résultats semblables.

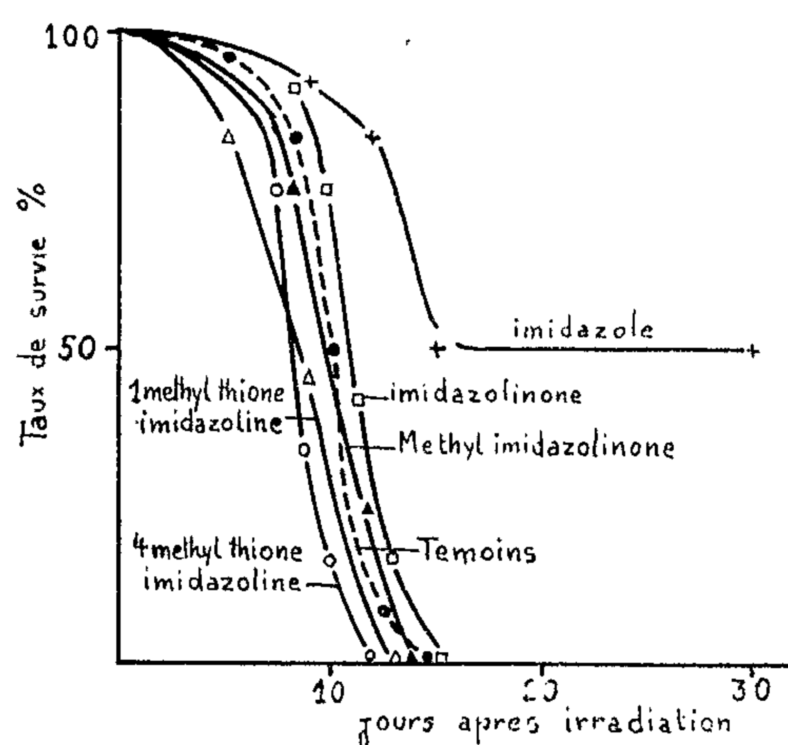


Fig. 1.

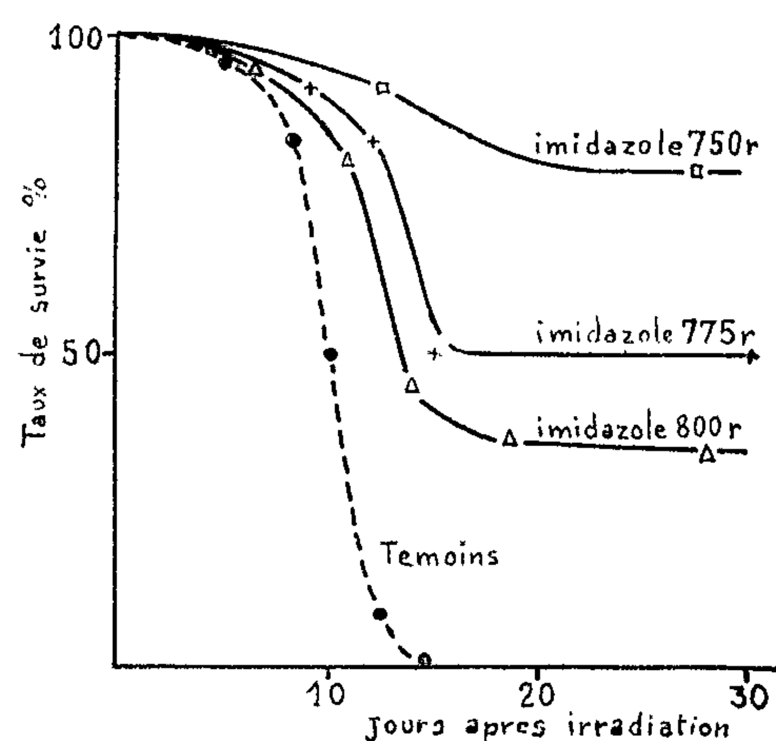


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes de survie de souris traitées par différents composés avant une dose de 750 r de rayons X.

Fig. 2. — Courbes de survie de souris traitées par l'imidazole (0,35 mg/g) avant différentes doses de rayons X.

Après une irradiation de 775 r, la mortalité étant alors totale en 17 jours chez les animaux témoins, nous avons obtenu, pour des doses de 0,35 mg/g, une survie de 50 % chez les animaux traités par l'imidazole. Dans ces mêmes conditions, les autres corps étudiés ne donnent pas de protection valable (*fig.* 1).

De ces premiers résultats il ressort, que de tous les composés étudiés, seul le noyau imidazole offre des propriétés radioprotectrices intéressantes.

La seconde partie de ce travail a donc été consacrée plus particulièrement à la détermination des conditions optimales d'activité du noyau imidazole vis-à-vis d'une dose mortelle de rayons X. Dans ce but, nous avons étudié successivement :

a. l'influence du temps de latence entre l'injection et l'irradiation. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une injection du corps étudié immé-

diatement avant l'irradiation. La protection est déjà plus faible pour des temps de latence de 15 à 30 mn, elle est nulle pour un intervalle de 1 h et pour une injection immédiatement après l'irradiation;

b. l'influence de la dose de produit injecté. Pour une dose de 750 r de rayons X, mortelle pour tous les témoins, on obtient des taux de survie qui augmentent régulièrement avec la dose injectée : on atteint 90 % de survie chez les animaux traités par une dose de 0,45 mg/g;

c. la valeur du facteur de réduction de dose. Les différents taux de protection obtenue avec des doses croissantes de rayons X (*fig.* 2) montre que la DL_{50}/30 jours est atteinte avec 775 r chez les animaux protégés contre 600 r chez les témoins : le facteur de réduction de dose est donc de 1,3.

Conclusion. — 1. L'analyse de ces premiers résultats montre que le composé le plus efficace de tous ceux étudiés est le noyau imidazole. Le taux de survie important trouvé chez des souris traitées par ce produit et soumises à une irradiation mortelle semble indiquer qu'on est en présence d'un radioprotecteur intéressant.

2. Il est remarquable d'observer que les différentes substitutions effectuées sur le cycle ne font que diminuer cette activité. Il semble bien que, dans ce cas, l'importance qu'on accorde généralement au groupe —SH en radioprotection chimique n'apparaisse pas.

3. Il nous paraît intéressant de poursuivre ce travail pour préciser certains points de l'action de ce composé; de plus, il serait bon de connaître le métabolisme et surtout les propriétés pharmacologiques de l'imidazole pour tenter de définir le mécanisme qui pourrait être à l'origine de la protection observée.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) Z. M. Bacq et P. Alexander, *Fundamentals of Radiobiology*, 1961.
(2) A. Boucherle, *Thèse*, Lyon, 1953.
(3) L. P. Ellinger et A. A. Goldberg, *J. Chem.*, 1949, p. 263-266.
(4) R. Duschinsky et L. A. Dolan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2350.
(5) E. Gatewood et Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 2900.
(6) W. J. Dixon et A. M. Mood, *J. Amer. Stat.*, 43, 1948, p. 241.
(7) A. W. Kimball, W. T. Burnett et D. G. Doherty, *Rad. Res.*, 7, n° 1, 1957.

(*Laboratoire de Radiobiologie, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

MICROBIOLOGIE. — *Les bactéries dans les organes souterrains de la Pomme de terre au cours de son cycle végétatif.* Note (*) de M. **Bernard Montuelle**, présentée par M. Roger Gautheret.

La fréquence et la localisation des colonies bactériennes rencontrées dans les tubercules jeunes et adultes, les germes et les stolons varient avec l'âge et la situation du tissu considéré. La teneur en sucres réducteurs dans les régions où les bactéries sont nombreuses permettrait d'expliquer leur distribution.

Nous avons appliqué aux tubercules adultes ou en voie de formation, aux germes et aux stolons de la variété de Pomme de terre Bintje les techniques cytologiques de fixation et de coloration précédemment exposées ([1]).

Dans les tubercules mûrs, pendant la période de repos, nous avons observé dans certaines cellules du parenchyme médullaire des colonies analogues à celles que nous avons antérieurement décrites pour des tubercules immergés et paraffinés ([1]). Elles sont ici, en l'absence de tout traitement spécial de l'hôte, assez rares et ne sont constituées que d'un petit nombre d'individus.

Lorsque les bourgeons se sont développés, les colonies sont, par rapport au cas précédent, plus nombreuses (il y a parfois plusieurs groupes par cellule) et plus importantes dans les tissus qui participent à la formation des germes. Elles existent surtout dans les cellules situées de part et d'autre de l'anneau vasculaire et spécialement au niveau de la courbure que subissent les faisceaux libéro-ligneux pour s'engager dans la jeune pousse.

Dans le germe proprement dit c'est encore à proximité des éléments conducteurs et plus particulièrement dans l'endoderme que sont situés le plus fréquemment les microorganismes. Nous n'en avons observés ni dans le parenchyme amylifère, ni dans les jeunes vaisseaux, ni enfin dans la zone méristématique : la localisation paraît donc assez précise.

Elle l'est encore plus nettement dans les stolons qui, examinés après une quarantaine de jours de végétation, présentent des groupes de bactéries presque uniquement répartis cette fois dans les vaisseaux. Le nombre et l'importance des colonies s'accroissent au fur et à mesure qu'est plus proche le lieu de formation des jeunes tubercules.

Dans ces derniers, étudiés 38, 45 et 52 jours après la plantation, les bactéries, situées surtout dans le parenchyme médullaire, sont relativement fréquentes chez les plus petits, ayant approximativement 5 à 7 mm de diamètre, mais leur nombre diminue quand le tubercule croît.

Toutes ces observations montrent donc que le nombre et la localisation des bactéries hébergées par les cellules des organes souterrains de la Pomme de terre varient avec la situation et l'âge du tissu considéré. Elles posent aussi la question des variations du nombre de ces microorganismes en fonction des conditions physiologiques existant dans les cellules.

Les examens cytologiques, particulièrement intéressants dans la région des germes puisqu'on observe à la fois la synthèse et la dégradation de l'amidon, permettent de préciser que les bactéries se développent beaucoup mieux dans les cellules où se produit l'hydrolyse des glucides.

La teneur en sucres réducteurs, d'après les dosages biochimiques effectués par différents auteurs [(2), (3)] est fort élevée dans les tubercules très jeunes et dans les parties de stolon qui s'y rattachent, importante dans les tubercules en germination, faible dans les régions distales des stolons et presque nulle dans les tubercules mûrs au repos.

Il existerait donc une relation directe entre la richesse d'un tissu en sucres réducteurs et le nombre de bactéries succeptibles de s'y développer.

Il est possible de donner à la répartition des colonies une interprétation simplement trophique mais il ne faudrait pas néanmoins négliger le rôle important que les microorganismes pourraient avoir, en raison de leurs possibilités de synthèse, dans le métabolisme de la plante supérieure.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) B. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 452.

(2) E. F. ARTSCHWAGER, *J. Agric. Res.*, 27, 1924, p. 809-835.

(3) M. MOLLIARD, *Rev. Gén. Bot.*, 44, 1932, p. 49-70.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Lille.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Lysogénie et phages déterminants de quelques nouveaux lysotypes de* Salmonella typhi. Note (*) de MM. **Pierre Nicolle** et **Jean-François Vieu** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les lysotypes M 2, 37 et 46 semblent n'être pas lysogènes. Les lysotypes M 3 et M 4 sont lysogènes. Le phage m 3 transforme le lysotype M 1 en lysotype M 3; le phage m 4 (?) transforme le lysotype M 2 en lysotype M 4 (?). Les phages m 3 et m 4 (?) qui sont probablement identiques, sont donc déterminants pour les lysotypes M 3 et M 4 (?) dont les précurseurs sont respectivement M 1 et M 2.

Nouveaux lysotypes découverts par le Centre français de la Lysotypie entérique. — Dans une Note antérieure [2], nous avons mentionné quelques nouveaux lysotypes exotiques de *Salmonella typhi* découverts par le Centre français de la Lysotypie entérique. Ce sont les lysotypes E 10, J 3, M 2, M 3, 37 et 46.

A ces six lysotypes, qui ont été reconnus valables par le Laboratoire de Référence du Comité international de la Lysotypie entérique (Dr A. Felix, puis Dr E. S. Anderson, Londres), nous devons ajouter un 7e lysotype, membre du groupe M : (souche type Cambodge E 59.865), désigné ici provisoirement sous le nom de lysotype M 4 (?), qui n'a pas été encore soumis à l'approbation du Laboratoire de Référence.

Recherches sur l'état lysogène des nouveaux lysotypes et sur les propriétés déterminantes des phages de lysogénie obtenus. — Une bactérie lysogène, dans les conditions normales de culture, est réfractaire au phage qu'elle libère spontanément et aux phages apparentés à celui-ci. Elle l'est également parfois à des phages entièrement différents. Ces résistances homologues et hétérologues, dues à la présence des prophages, confèrent souvent aux bactéries d'une même espèce des images lysotypiques fort diverses. En effet, certaines souches possèdent un phage unique, mais celui-ci peut être différent suivant les souches; d'autres sont polylysogènes et leurs phages peuvent être également variés. En outre, il peut y avoir des souches non lysogènes.

L'un de nous (P. N.) et Hamon [3], dès 1951, ont établi, par l'analyse de la lysogénie et par des expériences de lysogénisation, que la diversité des états lysogènes des bacilles paratyphiques B étaient une des causes, certainement même la cause principale, de la diversité de leurs lysotypes, tels qu'ils peuvent être identifiés par la méthode de Felix et Callow [4]. Ils ont donné le nom de « phage déterminant pour un lysotype donné » à tout phage de lysogénie dont la présence imposait à la souche bactérienne qui le portait son image lysotypique caractéristique, donc son lysotype, et celui de « phage indifférent » aux phages de lysogénie qui ne jouent aucun rôle dans la formation des lysotypes.

Certains lysotypes doivent leurs caractères lysotypiques à la présence de deux phages. Chacun de ceux-ci est dit « semi-déterminant pour un lysotype donné ».

Quelques semaines plus tard, Felix et Anderson ([5]), puis Anderson et Felix ([6]) ont formulé des conclusions analogues pour *S. typhi*. Les expressions de « phage déterminant pour un lysotype donné » ([7]) et de « phage non déterminant » sont aujourd'hui passées dans le langage courant.

Les lysotypes M 2, 37 et 46 n'ont pas été trouvés lysogènes jusqu'à présent, en dépit des techniques nombreuses et variées utilisées, en particulier l'induction par l'irradiation ultraviolette. Les lysotypes E 10 et J 3 sont lysogènes; mais leurs phages de lysogénie sont très difficiles à régénérer. Nous n'avons pas pu les obtenir à un titre suffisant pour entreprendre avec quelques chances de succès des expériences de lysogénisation. Cependant, nous avons quelques raisons de penser qu'ils sont déterminants pour leurs lysotypes respectifs.

Les images lysotypiques des lysotypes du groupe M. — Les quatre lysotypes du groupe M [M 1, M 2, M 3, M 4 (?)] forment un ensemble homogène : ils sont tous originaires de l'Extrême-Orient (Japon, Chine, Vietnam, Cambodge) et, de l'autre côté du Pacifique, de divers pays où l'immigration chinoise et japonaise est importante (Chili, Pérou). Partout ailleurs, ils sont rares ou inexistants. D'autre part, ils appartiennent tous au chimiotype II de Kristensen (xylose et arabinose négatif).

Le lysotype M 1 est sensible à toutes les préparations spécifiquement adaptées du phage Vi II du groupe M [phages M 1, M 2, M 3 et M 4 (?)]; le lysotype M 2 n'est sensible qu'au phage M 2 et M 4 (?); le lysotype M 3, aux phages M 3 et M 4 (?), enfin le lysotype M 4 (?) n'est lysé que par le phage M 4 (?).

Le lysotype M 1 (Craigie, 1939) est réputé non lysogène. De fait, il nous a été impossible de trouver du bactériophage dans les filtrats de ses cultures. Le lysotype M 2 semble ne pas l'être non plus. Le lysotype M 3 est constamment et abondamment lysogène. Il en est de même pour le lysotype M 4 (?). Les phages m 3 et m 4 (?) libérés respectivement par les lysotypes M 3 et M 4 (?) ont été régénérés sur le lysotype A, sous-type Tananarive. Cette régénération est facile et elle donne un titre élevé. Les plages sont très petites.

Le phage m 3 lysogénise le lysotype A, sous-type Tananarive et en même temps, il transforme son image lysotypique en une image assez analogue, mais non entièrement identique à celles du lysotype D 6. D'après Anderson et ses collaborateurs, Mr. A. Bersntein, Miss E. M. J. Wilson et Mrs Parkhouse ([8]) qui ont obtenu la même transformation, le phage m 3 serait identique au phage d 6, déterminant pour le lysotype D 6, dont la formule structurale est A (d 6). Pour nous, tout en admettant une parenté évidente entre ces deux phages, nous pensons qu'ils ne sont pas entièrement identiques. En effet, le phage m 3 se multiplie facilement sur le

lysotype M 1, tandis qu'on éprouve une très grande difficulté à régénérer le phage d 6 sur le même lysotype.

Lorsqu'on lysogénise le lysotype M 1 avec le phage m 3, on le transforme en lysotype M 3. Le phage m 3 est donc déterminant pour le lysotype M 3 et le lysotype M 1 en est le précurseur. La formule structurale du lysotype M 3 est donc M 1 (m 3). La même modification a pu être obtenue en lysogénisant le lysotype M 1 au moyen du phage d 6. Mais, pour la raison mentionnée plus haut, ce changement se fait à un taux de fréquence beaucoup plus faible. Le lysotype M 3, obtenu artificiellement par lysogénisation du lysotype M 1 au moyen du phage m 3, est remarquablement stable. Nous l'avons conservé sans changement en culots de gélose pendant plus de deux ans.

Si maintenant on traite le lysotype M 2 par le phage m 3, on obtient une culture donnant les réactions lysotypiques du lysotype M 4 (?). Le phage m 3 est, d'autre part, complètement inactif, non seulement sur le lysotype M 3, ce qui est normal, mais aussi sur le lysotype M 4 (?).

Le phage m 4 (?), libéré en grande abondance par le lysotype M 4 (?), transforme le lysotype A en une culture qui donne une image lysotypique intermédiaire entre celle du lysotype D 6 et celle du lysotype 29. Lorsqu'on le fait agir sur le lysotype M 1, on obtient une culture dont l'image lysotypique est analogue à celle du lysotype M 3. Si l'on lysogénise le lysotype M 2 avec le même phage m 4 (?), on obtient une culture qui réagit à la lysotypie comme le lysotype M 4 (?). Le phage m 4 (?) est donc déterminant pour le lysotype M 4 (?). Le lysotype précurseur de ce dernier est donc, non le lysotype M 1 comme dans le cas du lysotype M 3, mais le lysotype M 2. Le phage m 4 (?) est inactif sur les lysotypes M 3 et M 4.

On peut conclure de ces faits que le phage m 4 (?) est identique ou tout au moins assez analogue au phage m 3 puisqu'il possède les mêmes propriétés déterminantes : il transforme le lysotype M 1 en lysotype M 3 et le lysotype M 2 en lysotype M 4 (?). La formule structurale du lysotype M 4 (?) serait donc : M 2 [m 3 ou m 4 (?)].

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Gisèle Diverneau, Mme Jacqueline Brault, Mlle Anne-Marie du Plessis et Mlle Joëlle Coignard.

(2) P. Nicolle, G. Diverneau, J. Brault et A. M. du Plessis, *Bull. Soc. Path. Exotique*, 53, 1960, p. 965-970.

(3) P. Nicolle et Y. Hamon, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 898.

(4) A. Felix et B. R. Callow, *Lancet*, 261, 1951, p. 10-14.

(5) A. Felix et E. S. Anderson, *Nature*, 167, 1951, p. 603.

(6) E. S. Anderson et A. Felix, *J. Gen. Microbiol.*, 9, 1953, p. 65.

(7) En anglais « type-determining phage »; en allemand « Typenbestimmender Phage ».

(8) Communication personnelle du Docteur E. S. Anderson.

(*Service du Bactériophage, Institut Pasteur, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Un système des virus.* Note (*) de MM. **André Lwoff**, **Robert W. Horne** et **Paul Tournier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les virus sont groupés suivant : 1° la nature de leur matériel génétique; 2° le type de symétrie de la capside; 3° la présence ou l'absence d'enveloppe péricapsidale; 4° le nombre de capsomères pour les virus à symétrie cubique; 5° le diamètre de la capside pour les virus à symétrie hélicoïdale.

La raison d'être d'un système d'ordre cohérent embrassant l'ensemble du monde viral est l'unité structurale, chimique et biologique du groupe.

Un système des virus peut prendre pour base, soit les caractères des virus végétatifs, soit les caractères de la particule infectieuse ou virion. Notre choix a porté sur le virion et, plus précisément, sur ses caractéristiques moléculaires.

Le virion est essentiellement constitué par un acide nucléique entouré d'une capside, coque protéinique symétrique constituée de capsomères. Les capsomères sont des éléments de forme et de taille définies qui conservent leur configuration après séparation de la capside. Ces capsomères peuvent être : *a.* de taille et de forme différentes; *b.* symétriques ou asymétriques; *c.* être composés d'une ou de plusieurs molécules. Les capsomères sont généralement organisés en une couche, quelquefois en deux. Dans certains virions, les capsomères sont fixés par leur base sur une charpente qui doit être considérée comme une structure appartenant à la capside. Finalement, l'architecture des virions est parfois compliquée par l'existence d'enveloppes péricapsidales.

1° Nous divisons les virions en deux catégories, selon que le matériel génétique est un acide ribonucléique (R) ou un acide désoxyribonucléique (D).

2° Les virions R et D sont subdivisés selon l'architecture de la capside, architecture établie par les recherches récentes mettant en œuvre la microscopie électronique et la diffraction aux rayons X [1]. Les capsomères sont en effet distribués de façon ordonnée : capside est synonyme de symétrie. On connaît deux types de symétrie : hélicoïdale (H) et cubique (C). Les phages possédant une queue (urophages) montrent une double symétrie axiale : celle de la tête et celle de la queue. La structure de l'une et de l'autre étant différente, la symétrie des urophages sera appelée « binale » (B).

Tous les urophages connus sont D. Soient les groupes RH et RC, DH, DC et DB.

3° Les virions R et D, qu'ils soient H ou C, possèdent une capside qui, selon les cas, est nue (N) ou enveloppée (E). Les enveloppes sont constituées principalement de matériel cellulaire, nucléaire ou cytoplasmique, mais peuvent contenir des éléments d'origine virale, telles les hémagglutinines. Les virus sont donc subdivisés en groupes N et E.

I. Acide nucléique.	II. Symétrie capsidale.	III. Capside nue ou enveloppée.	IV. Diamètre de la capside ou nombre de capsomères.	Virus.	Groupes.
R.	H.	N.	100-130 Å	Mosaïque du trèfle blanc, X de la pomme de terre, cactus, F de la pomme de terre, striure du pois, striure du blé	RHN 113
			170-200 Å	Mosaïque du tabac, de *Vigna sinensis*, 3 du concombre	RHN 183
			250 Å	Mosaïque de la striure de l'orge	RHN 250
		E.	90-100 Å	Influenza, peste aviaire	I } myxo (1)
			170 Å	Para-influenza, oreillons, sendai, maladie de Newcastle, peste bovine, maladie de Carré, rougeole	II } myxo (1)
	C.	N.	32 c	Mosaïque jaune du navet	RCN 32
			60 c	Rabougrissement buissoneux, polio (2)	-
			92 c	Tumeur des blessures, REO III	REO
D.	H.	E.	90-100 Å	Vaccine, dermatite pustulaire infectieuse	Pox (3)
	C.	N.	12 c	ΦX 174	DCN 12
			42 c	Polyome, verrues, S. V. 40	Schizo (4)
			252 c	Adéno, hépatite canine infectieuse, Gal (5)	Adéno
			812 c	Tipula	DCN 812
		E.	162 c	Herpès, varicelle, pseudo-rage	Herpès
	B.	N.	Prisme	Phage T 2	T pairs
			Icosahèdre	Phage de *B. megatherium*	-

I : R, acide ribonucléique; D, acide désoxyribonucléique.
II : H, capside à symétrie hélicoïdale; C, capside à symétrie cubique.
III : N, capside nue; E, capside enveloppée.
IV : Å, diamètre en angströms de la capside des virions à symétrie hélicoïdale; C, nombre de capsomères des virions à symétrie cubique.

(1) La nature de l'acide nucléique des virions de la peste bovine, de la maladie de Carré et de la rougeole n'a pas encore été déterminée.

(2) Le nombre 60 est donné sous réserve de confirmation ultérieure.

(3) La nature hélicoïdale de la symétrie de la capside du virus du groupe Pox, pour probable qu'elle apparaisse, n'a pas encore été établie avec certitude.

(4) A ce groupe appartient peut-être le virus du papillome du lapin. Ce virus est DCN mais le nombre de ses capsomères n'est pas encore déterminé : 42 selon les uns, 60 selon les autres.

(5) Le virus Gal possède un antigène commun avec les adénovirus classiques. La nature exacte de son matériel génétique, qui est vraisemblablement de l'ADN, n'a pas encore été déterminée. L'inclusion de ce virus dans le groupe DCN 252 *c*, aussi justifiée qu'elle paraisse, doit cependant être considérée comme provisoire.

4° Dans une capside à symétrie cubique, pour des raisons géométriques, le nombre de capsomères est fini. Ce nombre dépend essentiellement des dimensions relatives de la capside et des capsomères et il est significatif pour les virions à symétrie cubique. Les virions C sont donc subdivisés d'après le nombre de leurs capsomères.

Dans une capside à symétrie hélicoïdale, le nombre de capsomères est déterminé par le poids moléculaire et la structure tertiaire de la protéine capsomérique et par les dimensions de la capside. Ce nombre n'a manifestement pas la même valeur ni la même signification que dans une capside à

symétrie cubique. Les virions H sont subdivisés selon la structure de la tête, icosahèdre, prisme bipyramidal, etc.

Lorsque les critères énumérés sont mis en œuvre selon leur hiérarchie, on aboutit à un système d'ordre qui est présenté dans le tableau ci-contre. On voit que les virus généralement considérés comme voisins parce qu'ils possèdent en commun un certain nombre de propriétés et, en particulier, des affinités antigéniques, se trouvent dans la même case parce qu'ils possèdent les mêmes « intégrants essentiels » : nature de l'acide nucléique, type de symétrie de la capside, présence ou absence d'enveloppe, et, pour les virus à symétrie cubique, nombre de capsomères. Ceci implique une certaine stabilité des intégrants essentiels, stabilité qui justifie leur utilisation dans un système des virus. En d'autres termes, nous pensons que les divers virus, lorsque leurs intégrants essentiels auront été déterminés, trouveront leur place naturelle dans le système. Par place naturelle, nous entendons qu'ils seront dans le même groupe que les virus biologiquement voisins.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) *Voir* pour la bibliographie : R. W. HORNE et P. WILDY, *Virology*, 15, 1961, p. 348-373.

(*Service de Physiologie microbienne de l'Institut Pasteur, Paris, Institute of Animal Physiology of the Agricultural Research Council, Cambridge* et *Laboratoire de Virologie de l'Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif.*)

VIROLOGIE. — *Production de tumeurs chez le Hamster par inoculation d'acide désoxyribonucléique extrait de cultures de tissus infectées par le virus du polyome.* Note (*) de MM. **Pascu Atanasiu, Gérard Orth, Jean-Pierre Rebière, Michel Boiron** et **Claude Paoletti**, présentée par M. Pierre Lépine.

L'acide désoxyribonucléique extrait par le phénol à chaud de cellules embryonnaires de souris infectées par le virus du polyome a été inoculé à des hamsters nouveau-nés. On a observé la production d'anticorps antipolyome à partir du 30e jour et l'apparition de tumeurs macroscopiques du type polyome dès le 56e jour. La même préparation s'est révélée également infectieuse *in vitro* pour les cellules de rein de souris, et cette infectiosité a été supprimée par la DNase.

Le virus du polyome provoque une double action cytolytique et oncogène en culture de tissus et chez l'animal. L'acide désoxyribonucléique (DNA) extrait de cultures de tissus infectées par le virus du polyome reproduit l'effet cytopathogène en culture de tissus avec reconstitution de particules virales [(1), (2), (3), (4)].

Les pouvoirs infectieux et oncogène de ce DNA pour l'animal n'ont pas été jusqu'ici mis en évidence. Nous rapportons le résultat de l'inoculation au hamster et en culture de tissus du DNA extrait de cellules infectées par le virus du polyome.

L'expérience est réalisée à partir de cellules embryonnaires de souris de seconde explantation; 15 boîtes de Roux de 1 l dans lesquelles on a distribué initialement 100 ml d'une suspension cellulaire à $1,5.10^5$ cellules/ml, dans un milieu à base d'hydrolysat de caséine renfermant 10 % de sérum de poulain, sont massivement infectées après 48 h par le virus du polyome (souche de R. Dulbecco mise à notre disposition par K. Habel). Les cellules sont récoltées par trypsination 4 jours après l'inoculation, et traitées (5) trois fois, durant 5, 3 et 3 mn à 50°C par le phénol à 80 %, la phase aqueuse étant constituée de tampon phosphate 0,02 M, pH 7,2, EDTA 5.10^{-4} M.

La préparation obtenue, titrée par absorption en ultraviolet après centrifugation 1 h à 36 000 t/mn, contient environ 530 µg/ml d'acide nucléique (NA). Une partie est diluée à 40 µg/ml pour le contrôle *in vitro* (tableau I), l'autre partie, rendue isotonique par addition de NaCl, est inoculée par voie sous-cutanée à des hamsters dorés (*Cricetus auratus*) nouveau-nés de 1 à 3 jours, répartis en trois portées. La moitié des animaux de chaque portée reçoit 0,15 ml du DNA et l'autre moitié 0,15 ml de soluté physiologique. Le contrôle *in vitro* de l'activité de DNA et de l'absence des particules virales résiduelles dans les préparations injectées est fait sur des cultures primaires, en tubes à lamelle, de rein de souriceaux de 10 jours (6) provenant d'une souris ne possédant pas d'anticorps. On inocule 1 ml par tube de la solution traitée ou non par la DNase, on laisse en contact 20 mn à 37°C. Après élimination du DNA on ajoute 1,5 ml

de milieu à base d'hydrolysat de caséine additionné de 5 % de sérum de poulain. L'expérience comporte également une série témoin où l'on inocule l'excipient hypertonique (tampon phosphate, 0,02 M; NaCl, 0,5 M).

L'apparition du virus est mise en évidence à partir du 6e jour par l'effet cytopathogène (cytolyse et inclusions) et par l'activité hémagglutinante des milieux de culture; on réalise de plus un passage de ces milieux sur cellules de rein de souris.

Résultats. — En culture de tissus le DNA s'est révélé infectieux à partir du 10e jour (tableau I). Par contre, l'absence d'effet cytopathogène durant 45 jours d'observation ainsi que la négativité des passages après action des préparations traitées par la DNase démontrent la spécificité du facteur infectieux et exclut la présence de particules virales. Chez l'animal l'activité de l'extrait a été révélée (tableau II) :

TABLEAU I.

Activité de l'extrait phénolique de cellules infectées par le virus polyome, sur cellules de rein de souris.

Séries expérimentales.	Apparition d'un effet cytopathogène.					
	6e jour.	10e jour.	16e jour.	25e jour.	35e jour.	45e jour.
DNA : 40 mg/ml. Tampon phosphate : 0,02 M, pH 7,2, Na Cl 0,5 M.	0/6 (**)	3/6	4/6	4/6	5/6	5/6
DNA + DNase (*).........	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6
Na Cl 0,5 M. Tampon phosphate : 0,02 M, pH 7,2.	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6	0/6

(*) Solution de DNA à 40 mg/ml traitée par la DNase I neutre cristallisée de Kunitz 1 h à 37° dans SO_4Mg 0,025 M; tampon phosphate 0,02 M, pH 7,2.

(**) Au numérateur le nombre de tubes présentant une hémagglutination positive, une cytolyse et des inclusions intranucléaires; au dénominateur le nombre de tubes inoculés.

TABLEAU II.

Résultats de l'inoculation directe du DNA au Hamster nouveau-né.

	Nombre de hamsters		Présence d'anticorps.			Apparition des tumeurs du 18e au 110e jour.	Lésions histologiques spécifiques (animaux morts ou sacrifiés).
	traités.	témoins.	30 jours.	60 jours.	90 jours.		
1re portée......	5	–	4/4 (*)	4/4	4/4	4/5	2/2
	–	3	0/3	0/3	0/3	0/3	–
2e »	4	–	2/4	4/4	4/4	3/4	1/1
	–	3	1/3	1/3	1/3	0/3	–
3e »	2	–	2/2	2/2	2/2	2/2	1/1
	–	2	0/2	0/2	0/2	0/2	–

(*) Au numérateur les animaux ayant un titre significatif d'anticorps inhibant l'hémagglutination (≧1/3840) ou présentant des tumeurs de type polyome. Au dénominateur figure le nombre total d'animaux examinés.

1° Par la production d'anticorps inhibant l'hémagglutination à un titre significatif ($\geqq$ 1/3840).

2° Par l'apparition dès le 55e jour de tumeurs macroscopiques à siège sous-cutané chez six animaux, ou à siège hépato-pulmonaire chez un animal mort le 84e jour avec une maladie hémorragique. L'examen histologique a montré des lésions angio-fibro-sarcomateuses, caractéristiques du polyome chez le Hamster.

Deux animaux l'un mort le 18e jour, l'autre sacrifié le 41e jour ont présenté des lésions microscopiques du foie du même type.

Latarjet et coll. (7) à partir d'un DNA d'organes leucémiques de la souris AkR; Harel et coll. (8) à partir d'un RNA de ganglions leucémiques humains; Huppert et coll. (9) à partir d'un RNA de tumeurs de la souris et Ito et coll. (10) à partir d'un DNA de tumeurs induites chez le lapin par le virus du papillome de Shope, ont obtenu des tumeurs par l'inoculation à l'animal d'un acide nucléique d'origine tumorale.

Nous avons reproduit, par inoculation directe au hamster nouveau-né d'un DNA extrait de cellules de culture de tissus hautement infectées par le virus du polyome, des tumeurs du type de celles produites par le virus du polyome.

La présence d'anticorps anti-polyome prouve la formation du virus à partir du DNA chez l'animal. Il est donc très vraisemblable que l'apparition des tumeurs est due à l'action oncogène de ce virus néoformé; cependant, l'hypothèse d'une action transformante directe du DNA viral sur certaines cellules sensibles n'est pas exclue.

Ces faits montrent de plus que, dans le cas présent, les nucléases sanguines et tissulaires n'ont pas pu empêcher l'action biologique d'un DNA exogène.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) G. A. Di Mayorca et coll., *Proc. nat. Acad. Sc.*, 45, 1959, p. 1805.
(2) A. Graffi et coll., *Rev. franç. Études clin. biol.*, 5, 1960, p. 388.
(3) R. Weil, *Virology*, 14, 1961, p. 46.
(4) C. Paoletti et coll. (travail non publié).
(5) E. Wecker, *Virology*, 7, 1959, p. 241.
(6) G. Orth et coll. (travail non publié).
(7) R. Latarjet et coll., *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 853.
(8) J. Harel et coll., *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 795.
(9) J. Huppert et coll. *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1590.
(10) Y. Ito, *Virology*, 12, 1960, p. 596.

(*Institut Pasteur, Service des Virus, Institut Gustave Roussy, Unité de Biochimie, Villejuif* et *Institut de Recherches sur les leucémies, Hôpital Saint-Louis, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *Lésions néoplasiques provoquées chez le Poulet par l'acide ribonucléique extrait de tissus leucémiques (erythroblastose aviaire).* Note (*) de Mme **Fanny Lacour** et M. **Jacques Harel**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Chez des poussins inoculés avec le RNA extrait de tissus érythroblastiques, 17 % ont présenté des lésions néoplasiques, la plupart de type leucémique. Aucun cas n'a été observé chez les témoins inoculés avec le RNA préalablement dégradé par la ribonucléase.

Depuis quelques années les recherches sur la transmission de l'infection virale par l'acide ribonucléique (RNA) se multiplient et ouvrent à la biologie cellulaire une nouvelle voie d'exploration. Les tumeurs et leucémies du poulet provoquées par des virus semblaient offrir à la cancérologie une voie analogue, parce que tous ces virus sont des virus à RNA et déclenchent en général une cancérisation rapide. Mais, tandis que la reproduction de virus à DNA oncogènes pour des mammifères a pu être obtenue par l'acide nucléique purifié [(1), (2)], les essais de transmission de tumeurs par le RNA extrait de virus oncogènes aviaires, sont jusqu'à présent demeurés infructueux (3). Nous avons pensé augmenter les chances de succès en isolant le RNA non pas à partir de virus purifié, mais à partir des cellules infectées, procédé qui s'est montré efficace dans le cas de viroses animales comme l'encéphalomyocardite de la souris (4).

Des poulets de souche Leghorn inoculés avec le virus de l'érythroblastose (souche ES d'Engelbreth Holm), ont été sacrifiés à la phase terminale. Le RNA a été extrait du foie et de la rate suivant une méthode au phénol modifiée (1) en présence de bentonite (5). Après trois extractions au phénol, cinq lavages à l'éther et précipitations par l'éthanol, le RNA a été repris dans NaCl 0,14 M tamponné à pH 7,2. Le spectre d'absorption en ultraviolet était typique avec un maximum à 258 mμ (D. O. 100 au ml) et des rapports A : 260/280 = 2,1 et A : 260/230 = 2,3. La recherche du DNA a montré l'absence de quantités dosables. Une partie aliquote de l'extrait a été incubée à 37°C avec la ribonucléase pancréatique « Armour » (1 °/oo de RNA) La dégradation enzymatique a été vérifiée par l'hyperchromicité à 260 mμ, qui a dépassé 20 % après 60 mn.

Des poussins Leghorn âgés de 12 à 35 jours, ont reçu une injection intramusculaire de 0,25 ml, soit environ 1 mg de RNA, les témoins ont reçu la même quantité de RNA dégradé par la ribonucléase. Tous les survivants ont été sacrifiés au 8e mois. Le tableau ci-dessous indique les résultats :

Dans huit cas existait une hépatosplénomégalie considérable. Seul l'examen histologique a révélé des lésions variées, qui rentrent toutes cependant dans le cadre de la leucémie érythroblastique, qu'il s'agisse de la forme typique (*fig.* 1), de la forme anémique connue depuis longtemps (6),

et qui s'accompagnait d'ostéopétrose et de kystes rénaux, ou de la forme hémorragique (*fig.* 2) déjà étudiée par Cortesi (7). De même la tumeur rénale [adénocarcinome envahissant la corticale (*fig.* 3)] peut être attribuée au virus de l'érythroblastose [Carr (8)].

	Nombre d'animaux		
	autopsiés.	porteurs de lésions néoplasiques.	Délais après l'inoculation.
Lot inoculé avec le RNA...	52	9 { Erythroblastose typique : 2 (*)	47 jours-4 mois
		Forme anémique : 1	8 mois
		Forme hémorragique : 5	2.5-6-7, 5-8 mois
		Tumeur rénale : 1	6,5 mois
Lot témoin (RNA traité à la ribonucléase)	51	0	-

(*) Le passage à des animaux neufs a été réussi. Trois poulets sur cinq inoculés avec une suspension de la moelle sont morts en 24-28 jours avec une érythroblastose typique.

Les témoins inoculés avec le RNA dégradé étant demeurés indemnes, la différence très significative entre les deux lots ($P < 0,01$) permet d'attribuer les lésions néoplasiques à l'inoculation du RNA. Le nombre limité de cas (17 %) et la durée inhabituelle du temps de latence, indiquent un faible pouvoir infectieux. Mais la quantité d'extrait reçu par chaque animal correspondait seulement à quelques milliers de doses infectantes virales dans le tissu original [titrées suivant la méthode de Eckert et Beard (9)]. Ainsi la baisse du titre après l'extraction ne semble pas exagérément plus élevée que celle du RNA de virus infectieux comme l'EMC (4). Malgré leur caractère limité, ces premiers résultats nous semblent présenter au moins un intérêt dogmatique : les particularités dans la structure ou le mode de reproduction des virus oncogènes aviaires n'interdisent pas tout espoir d'appliquer à la cancérologie un modèle expérimental très prometteur. Mais le succès exigera l'obtention d'extraits beaucoup plus actifs et la recherche de systèmes plus sensibles.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) G. A. DIMAYORCA, B. E. EDDY, S. E. STEWART, W. G. HUNTER, C. FRIEND et A. BENDICH, *Proc. Natl. Acad. Sc.*, 45, 1959, p. 1805.
(2) P. GERBER, *Virology*, 16, 1962, p. 96.
(3) R. WEIL, A. BENDICH et C. M. SOUTHAM, *Proc. Soc. Exper. Biol. Méd.*, 104, 1960, p. 170.
(4) J. HUPPERT et F. K. SANDERS, *Nature*, 182, 1958, p. 515.
(5) H. FRAENKEL-CONRAT, B. SINGER et A. TAUGITA, *Virology*, 14, 1961, p. 1.
(6) V. ELLERMANN, *Leucosis of fowls and leucemia problems*, Gyldendal, London, 1921.
(7) C. CORTESI cité par M. GUERIN et CH. OBERLING, *Néoplasies et cancers à virus*, A. Legrand, Paris, 1961, p. 96.
(8) J. G. CARR, *Virology*, 8, 1959, p. 269.
(9) E. H. ECKERT, D. BEARD et J. N. BEARD, *J. Nat. Cancer Inst.*, 16, 1956, p. 1099.

(*Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.*)



Fig. 1. — Leucémie érythroblastique typique (foie).

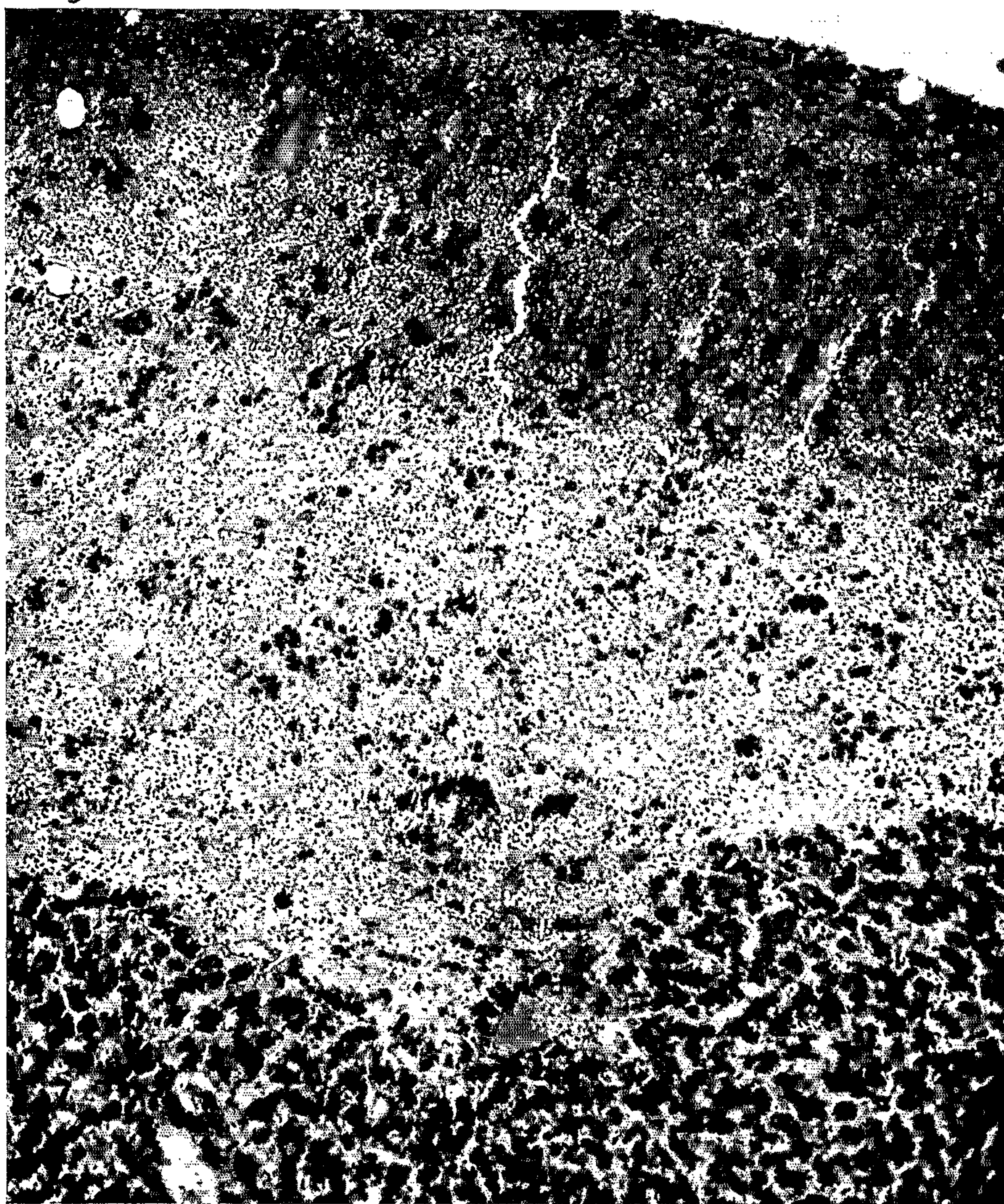


Fig. 2. — Forme hémorragique (foyer hépatique).



Fig. 3. — Adénocarcinome rénal.

CANCÉROLOGIE. — *Hypothalamus et cancérisation du foie et de la thyroïde chez le Rat Wistar. Actions comparées d'un antithyroïdien, d'un antithyroxinien et de la chlorpromazine.* Note (*) de M. CLAUDE THÉRET, présentée par M. Léon Binet.

L'influence que peuvent avoir les modifications thyroïdiennes sur le cancer expérimental du foie a souvent été examinée sous l'angle des perturbations directement induites entre la sécrétion thyroïdienne et sa commande antéhypophysaire alors que les rapports avec les noyaux hypothalamiques et les interrelations des trophines n'ont été que fort peu explorés dans ce type de cancérisation. Nous avons tenté de compléter les informations recueillies sur l'influence de l'hypothalamus en fonction du sexe ([1]) par une expérimentation complémentaire qui permet une première approximation d'une possible influence hypothalamo-thyroïdienne étroite.

Divers auteurs ont montré qu'il existait un « permissive role » d'origine thyroïdienne dans la cancérisation chimique du foie. La thyroïdectomie interdit complètement l'apparition d'hépatomes au 2-A. F. comme au 2-A. A. F. (Bielchowski) ([2]). La thyroïdectomie chimique a les mêmes effets. Il semble qu'une intervention directe de la thyroïde sur le turn-over des acides nucléiques des hépatocytes normaux et précancéreux soit complètement supprimée dans un tel cas (Cantarow et coll.) ([3]).

Par ailleurs, la cancérisation thyroïdienne proprement dite s'obtient facilement par l'administration prolongée d'un antithyroïdien de synthèse qu'elle soit ou non accompagnée par un cancérigène d'appoint comme le 2-A. A. F. Dans ces derniers cas, on admet que c'est l'excès d'une sécrétion de thyréotrophine qui, s'exerçant à vide, finit par entraîner la cancérisation de l'épithélium thyroïdien bloqué. D'une façon générale, l'inhibition de la cancérisation hépatique par le bloquage thyroïdien comme la cancérisation de la thyroïde par hypersécrétion de thyréotrophine ont une origine commune qui est le dérèglement du contrôle des cellules thyréotropes de l'adénohypophyse par les taux de thyroxine et d'iode circulants. Comme d'autre part, le pouvoir des antithyroïdiens de synthèse semble également provenir de leur action directe sur l'hypothalamus et plus spécialement sur le noyau paraventriculaire (d'Angelo et coll.) ([4]) il nous a semblé intéressant d'établir une double comparaison entre l'action d'un antithyroïdien classique et un corps réputé antithyroxinien à action surtout périphérique et qui possède, de plus une action anti-F. S. H. En utilisant des femelles, la comparaison pouvait s'établir en étudiant le « permissive role » thyroïdien et l'inhibition liée au sexe femelle. Des rats Wistar femelles dont le conditionnement a été détaillé par ailleurs ([5]), ont été divisés en quatre groupes et ont reçu quotidiennement pendant 20 jours : pour le 1er groupe, 2 mg *per os* de benzyl-6-thiouradile (anti-

thyroïdien), pour le 2e groupe, 1 mg *per os* de diiodoparaoxybenzoate de *n*-butyle (antithyroxinien). Les 3e et 4e groupes ont reçu respectivement le même traitement et le cancérigène (2-A. A. F.) prolongé jusqu'au jour du sacrifice soit du 20e jour au 6e mois après le début de l'expérience. Secondairement, des comparaisons ont été établies avec les animaux cancérisés sous chlorpromazine. Étude de la thyroïde, du foie, de l'hypophyse et des hémisphères cérébraux systématiquement microtomisés et colorés).

Les témoins de l'antithyroïdien seul, ont montré dans la thyroïde les images classiques d'adénomatose réactionnelle. Le foie montre des altérations discrètes analogues à celle d'un stress chronique modéré.

Les témoins de l'antithyroxinien seul montrent une thyroïde mise au repos et un foie sans lésion d'aucune sorte.

Les animaux sous cancérigène et antithyroïdien, malgré l'aspect cylindrique des thyréocytes et un net développement des cordons de Wolfler ne montrent pas de mitoses anormales. Le foie montre des plages de destruction d'hépatocytes et des proliférations des voies extralobulaires sans aucune tendance à la malignité.

Les animaux sous cancérigène et antithyroxinien montrent des thyréocytes cubiques avec endomitoses et mitoses anarchiques évoluant vers l'adénocarcinome typique. Le foie est porteur de foyers adénomateux associés à des cellules sombres prénéoplasiques indiquant une cancérisation assez lente mais certaine.

Les animaux sous cancérigène et chlorpromazine ont fait l'objet d'une analyse détaillée antérieure. Rappelons seulement que la cancérisation du foie se fait en deux temps (accélération finale après latence augmentée) et qu'une facilitation apparaît chez les femelles normalement réfractaires. Dans la thyroïde, des images très particulières sont décelées. Les thyréocytes portent fréquemment des noyaux géants résultant d'endomitoses. Les caryorrhexis sont fréquents ainsi que des mitoses pluripolaires. L'évolution vers la malignité paraît vraisemblable.

L'examen systématique des noyaux hypothalamiques attire l'attention sur les grandes variations cellulaires intéressant spécialement le N. P. V. L'antithyroïdien seul entraîne une libération rapide du neuro-sécrétat avec nécrose de certaines cellules. D'autres, vidées, restent intactes. Lorsque le cancérigène est associé, les images sont les mêmes mais paradoxalement atténuées comme si la toxicité du cancérigène entraînait une réaction de défense de l'hypothalamus. L'antithyroxinien seul, ne montre aucune lésion cellulaire du N. P. V. et les variations de la neurosécrétion sont faibles et non systématiquement significatives. Il en est pratiquement de même lorsqu'on associe le cancérigène. Par contre, on a vu que la chlorpromazine entraînait des lésions de certaines cellules du N. P. V. comme l'antithyroïdien. Ces résultats complexes demandent

une analyse détaillée (Théret) ([5]) dont nous ne retenons ici que les faits les plus significatifs.

L'action de l'antithyroïdien se porte bien sur l'hypothalamus et cependant la cancérisation hépatique n'est pas facilitée. La cancérisation thyroïdienne attendue est empêchée comme si la sécrétion de thyréotrophine incitatrice était elle-même abaissée par cette dose toxique. L'action de l'antithyroxinien montre une baisse de la résistance du sexe femelle bien que sans lésions hypothalamiques visibles. L'action anti-F. S. H. du produit semble traduite par ces faits. Par contre, la cancérisation de la thyroïde reste à expliquer. Enfin la comparaison avec les animaux sous chlorpromazine montre que l'effet de facilitation est en rapport avec l'inhibition des gonadotrophines, que le N. P. V. soit anatomiquement fortement lésé ou non. Il faut considérer à part l'effet toxique général de la chlorpromazine sur tous les tissus endocrines et nerveux qui apporte un effet additif de facilitation, que celui-ci se porte sur le foie ou sur la thyroïde. En ce qui concerne cette dernière glande il est possible qu'une accélération secondaire succédant à un ralentissement de la phase de latence existe pour la thyroïde comme pour le foie mais nos animaux n'ont pas été suivis au delà d'un an (délai qui représente pour la thyroïde cette seule première phase de latence).

Ces résultats complexes attirent l'attention sur l'interdépendance des noyaux hypothalamiques commandant la libération des trophines hypophysaires devant la toxicité de substances à action prétendument spécifique et dont les effets peuvent se généraliser à des territoires plus vastes lorsqu'on utilise des doses toxiques.

(*) Séance du 21 mai 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4100.

([2]) F. Bielchowski, *Brit. J. Cancer*, 7, 1953, p. 203 et *Un. Intern. contra. cancrum.*, 16, 1960, p. 133.

([3]) K. E. Paschkis, W. A. Cantaro et J. Stasney, *Cancer Research.*, 8, 1948, p. 253 et *Science*, 114, 1951, p. 204.

([4]) S. A. d'Angelo, *J. Endocrinol.*, Grande-Bretagne, 17, 1958, p. 288 et *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 72, 1958, p. 241.

([5]) C. Théret, *Les commandes hypothalamiques des influences de la thyroïde et de l'ovaire sur le cancer expérimental du foie chez le Rat* [*Rev. Intern. Hépatol.*, 1962 (sous presse)].

La séance est levée à 15 h 25 m.

R. C.



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1962.

(*Suite.*)

Asthenic neurosis. Abstract, by A. Kreindler. Publishing House of the Academy of the Rumanian people's republic; 1 extrait 24 cm.

Tuberculoza infantilà. Forme clinice, diagnostic, profilaxie si tratament, de Ioan Nicolau, Victor Bucsa, Ruxandra Gane-Ghia, Ana Olariu. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24 cm.

Actualitati in endocrinologie si metabolism, de Aurel Lupulescu, Victor Sàhleanu. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1962; 1 vol. 24 cm.

Somatotopiskt lokaliserad cerebellär termination av de spinocerebellära banorna och banan från nucleus cuneatus extermes en experimentell anatomisk undersökning på katt, av Gunnar Grant. Thèse. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri AB, 1962; 1 fasc. 23 cm.

Studies in the spectrophotometric and gravimetric determination of silica, by Lars Henrik Andersson. Thèse. Extrait de *Arkiv för Kemi*, Band 19, n^{or} 21. Stockholm, Göteborg, Uppsala, Almqvist and Wiksells, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Acta universitatis Upsaliensis. Abstracts of Uppsala. Dissertations in Science. 13. *Some New aspects of organic, Disulphides, Diselenides and Related compounds*, by Göran Bergson. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Id. Abstracts of Uppsala dissertations in Medicine. 7. *Studies on uveal circulation and aqueous humour drainage*, by Anders Bill. Thèse. 9. *Studies on the intrarenal separation of red cells and plasma*, by Hans R. Ulfendhal. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1962; 2 fasc. 22,5 cm.

Id. 8. *Interaction between human blood group antibodies and fetal cells in tissue culture*, by Claes F. Högman. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1962; 1 fasc. 25,5 cm.

Acta psychiatrica scandinava. Suppl. 163, vol. 37, 1962. *Changes in mental functions after induced hypotension immediate and late effects of operations under hypotensive anesthesia on cerebral functions*, by Mats Gruvstad, Lars Kebbon and Bengt Ax : Son Löf. Thèse. Munksgaard, Copenhagen 1962; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JUIN 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la réunion à Washington, du 20 au 27 août 1963, du XVI[e] **CONGRÈS INTERNATIONAL DE ZOOLOGIE.**

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **LOUIS DE BROGLIE** dépose sur le Bureau de l'Académie un ouvrage publié par le *Centre d'études mathématiques en vue des applications* dont il est le Directeur, à l'Institut Henri Poincaré. Ce volume est intitulé : *Formulaire de mathématiques à l'usage des physiciens et des ingénieurs*, rédigé par les membres du Centre d'études mathématiques en vue des applications sous la direction générale de M. **MAURICE FRÉCHET**. Fascicule III : *Géométrie*, sous la direction de M. **RENÉ GARNIER**.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **PIERRE-PAUL GRASSÉ** : *Entomologie appliquée à l'agriculture*. Traité publié sous la direction de ALFRED S. BALACHOWSKY. Tome I. *Coléoptères*. Premier volume : *Caraboidea, Staphylinoidea, Hydrophiloidea, Scarabæoidea, Dascilloidea, Cantharoidea, Bostrychoidea, Cucujoidea, Phytophagoidea* (*Cerambycidæ et Bruchidæ*);

par M. **CLÉMENT BRESSOU** : *Cancérologie comparée. Cancer spontané. Cancer expérimental*, par CHARLES LOMBARD.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° ALFRED LACROIX. *Minéralogie de la France et de ses anciens territoires d'outre-mer. Description physique et chimique des minéraux. Étude des conditions géologiques et leurs gisements.* Tome premier. Nouveau tirage;

2° *Ciba Foundation symposium on pulmonary structure and function.*

DÉLÉGATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

— à l'inauguration à Bains-les-Bains, Vosges, le 12 août 1962, d'une place qui portera le nom de **Henri Colin** : M. **Raoul Combes**;

— à la séance solennelle des XIIIes **Journées pharmaceutiques françaises**, qui aura lieu le 1er octobre 1962 à la Faculté de pharmacie de Paris : M. **Georges Champetier**.

— MM. **Roger Heim** et **Théodore Monod**, dans le Comité international qui se constitue à Pittsburgh, Pennsylvanie, pour la commémoration du 200e anniversaire de la publication, par **Michel Adanson**, de l'Ouvrage intitulé : *Famille des plantes*, et l'organisation d'un symposium qui aura lieu les 18 et 19 août 1963;

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DE LA MESURE DES ENSEMBLES. — *Sur la « raréfaction relative minimum » d'un ensemble de mesure nulle.* Note (*) de M. **Maurice Fréchet.**

Émile Borel a défini trois sortes de « raréfaction » d'un ensemble de mesure nulle. Nous avons étudié la première dans notre dernière Note ([1]). Nous considérons ici la troisième et nous montrons que son application à divers exemples conduit à se demander si le nom de raréfaction convient bien à cette troisième notion.

Introduction. — Émile Borel a été un très habile analyste, mais plus encore un grand initiateur. Toute notion créée par lui mérite l'attention, même si elle suscite des réserves. Tel est le cas de sa « raréfaction » créée d'abord sous le nom de « mesure asymptotique » pour établir une échelle croissante parmi les ensembles de mesure nulle. Peut-être certaines difficultés que suscite l'exposition de Borel expliquent-elles que cette notion ait si peu attiré l'attention. Nous sommes pourtant d'accord avec Borel lorsqu'il écrit « La théorie de la raréfaction, qui complète celle de la mesure, est un sujet d'étude assez vaste; je souhaiterais qu'il tentât de jeunes chercheurs ».

Dans notre dernière Note ([1]), nous avons généralisé et modifié la première des trois définitions, données par Émile Borel, de ce qu'il appelle la « raréfaction » d'un ensemble de mesure nulle. Nous en avons aussi complété l'étude, qui n'est pas terminée et paraîtra ailleurs.

Il était naturel d'examiner ensuite une autre définition de la raréfaction proposée par Émile Borel, ce qu'il appelle « la raréfaction relative minimum » d'un ensemble ou, en abrégé, sa « raréfaction R ». Notons d'abord que Borel n'applique cette définition qu'aux ensembles appartenant à ce que nous appellerons « la catégorie Γ » constituée par tous les ensembles de mesure nulle dont chacun est situé sur un segment fixe, S, comprend les extrémités de ce segment et n'y est dense nulle part. (Nous entendons par là que dans tout intervalle J appartenant à S, il y a un intervalle ne comprenant aucun point de l'ensemble considéré.)

Borel ne semble avoir introduit cette définition que pour en tirer des conséquences, d'ailleurs intéressantes, sur ses propriétés concernant « la somme vectorielle » de deux ensemble ([2]). Mais il ne dit rien sur les motifs qui lui ont fait choisir pour cette nouvelle notion, la désignation de raréfaction.

Critique. — L'objet de cette Note est de montrer par différents exemples, d'une part, que la définition de Borel peut mener à une indétermination,

d'autre part que la notion qu'il introduit ne paraît pas avoir les propriétés qu'on serait naturellement porté à assigner intuitivement à une « raréfaction ». A la lumière de ces exemples, il nous semble que la signification véritable de la « raréfaction relative minimum » de Borel reste assez mystérieuse et mériterait d'être explicitée, avec une désignation différente.

Intervalles d'exclusion. — Prenons pour S le segment $0 \leqq x \leqq 1$. Si un ensemble E appartient à la catégorie Γ, il y a sur S au moins un intervalle J ne comprenant aucun point de E; mais il peut y avoir plusieurs intervalles K analogues à J ou même une infinité. Si K est l'intervalle (α, β), soient α' $(\leqq \alpha)$ et $(\beta' \geqq \beta)$, les bornes inférieure et supérieure des nombres α'' $(\leqq \alpha)$, β'' $(\geqq \beta)$, tels qu'il n'y ait aucun point de E dans (α'', β''). Nous appellerons l'intervalle (α', β') un intervalle d'exclusion de E. (Dans toute cette Note, nous appellerons intervalle, l'intérieur d'un segment.) Il est clair que deux intervalles d'exclusion de E distincts sont disjoints ou n'ont qu'un point commun qui appartient à E; que, par suite, l'ensemble des intervalles d'exclusion de E est dénombrable (et comprend au moins un tel intervalle). Appelons-les A_1, A_2, ... en les rangeant par ordre de longueurs non croissantes : $a_1 \geqq a_2 \geqq \ldots$.

Soit enfin b_n la plus petite des longueurs des segments qui restent sur S quand on a enlevé les intervalles d'exclusion $A_1, \ldots, A_n$ (b_n peut être nul).

Définition. — Borel pose

$$r_n = \frac{a_n}{a_n + b_n}$$

et il appelle « raréfaction relative minimum » de E « le plus grand nombre inférieur aux r_n » (3). Comme un tel nombre peut ne pas exister, nous croyons que, dans la pensée de Borel, il s'agissait de la *borne inférieure de l'ensemble des r_n*.

Exemple d'indétermination. — Considérons l'ensemble E particulier constitué par les quatre points d'abscisses 0, 2/5, 4/5, 1. Cet ensemble a pour intervalle d'exclusion les intervalles successifs α, β, γ de longueurs 2/5, 2/5 et 1/5, bornés par les quatre points. On peut prendre pour A_1, A_2, A_3 : α, β, γ successivement; ou β, α, γ.

On aura dans les deux cas, pour la raréfaction relative minimum, (appelée aussi plus brièvement par Borel raréfaction R), les valeurs respectives

$$R = \frac{2}{5}, \qquad R = \frac{2}{3}.$$

On voit que la définition de Borel conduit dans cet exemple à *une indétermination* sur la valeur de R.

Nous allons maintenant donner plusieurs exemples où il nous semble que les résultats obtenus ne sont pas conformes à une conception intuitive de ce que peut être une « raréfaction ».

Un exemple particulièrement simple. — Considérons le cas où l'ensemble E ne comprend, en outre des points o et 1 qu'un seul point, P, d'abscisse x. Les intervalles d'exclusion de E seront les intervalles α de o à x et β de x à 1.

Si $x \leqq 1/2$, on aura $R = r_1 = \beta = 1 - x$; si $x \geqq 1/2$, on aura $R = r_1 = \alpha = x$ et dans les deux cas $R \geqq 1/2$.

N'est-il pas singulier d'être amené à considérer E (toujours composé de trois points) comme plus ou moins raréfié *suivant la position* de P sur S?

Ensemble ternaire de Cantor. — C'est l'ensemble bien connu pour lequel les intervalles d'exclusion sont

$$A_1: \frac{1}{3} < x < \frac{2}{3}; \qquad A_2: \frac{1}{9} < x < \frac{2}{9}; \qquad A_3: \frac{7}{9} < x < \frac{8}{9}, \qquad \ldots.$$

On trouve pour cet ensemble, $R = 1/2$. *N'est-il pas singulier* de considérer cet ensemble non dénombrable comme ayant *la même raréfaction* que l'ensemble constitué *seulement* par les trois points d'abscisses o, 1/2, 1?

Ensembles dénombrables. — I. Considérons deux ensembles infinis dénombrables E, F dont les suites des longueurs $a_1 = 1/2, \ldots, a_n = 1/2^n, \ldots$ sont *les mêmes*. Mais, pour E, ces intervalles sont placés successivement sur (o, 1) dans l'ordre des longueurs décroissantes, tandis que pour F, ils se placent alternativement à gauche et à droite du premier. On aura alors

$$\text{pour E}: \quad R = \frac{1}{2}; \qquad \text{pour F}: \quad R = \frac{3}{4}.$$

Ce résultat est un peu moins choquant que les précédents; mais les deux ensembles ne différant que par l'ordre, sur le segment S, des intervalles d'exclusion, on aura peut-être encore quelque difficulté à considérer l'un comme moins raréfié que l'autre.

Nous allons passer maintenant à l'exemple qui conduit à l'*objection la plus forte.*

Exemple particulièrement singulier. — Prenons pour U l'ensemble des points d'abscisses

$$0, \quad \frac{2}{33}, \quad \frac{7}{33}, \quad \frac{11}{33}, \quad 1$$

et pour V le sous-ensemble de U obtenu en *y supprimant* le point d'abscisse 2/33.

On trouve : pour U :

$$R = \frac{2}{3}$$

et pour son sous-ensemble V :

$$R = \frac{7}{11}\left(< \frac{2}{3}\right).$$

Est-il admissible qu'il existe un ensemble qui soit considéré comme *plus raréfié qu'un de ses sous-ensembles!*

II. Disposons A_1, A_2, ... comme pour l'ensemble E précédent, mais en prenant

$$a_n = \frac{1}{n} - \frac{1}{n+1} = \frac{1}{n(n+1)}.$$

On trouve

$$R = 0.$$

Les résultats précédents pourraient amener à se demander si Borel n'a pas permuté *inconsciemment* les termes « plus raréfié » et « moins raréfié »?

Il ne peut en être ainsi, car, alors, on serait amené à envisager le dernier ensemble considéré (pour lequel R a la plus petite valeur possible) comme plus raréfié que l'ensemble déjà considéré, formé des points d'abscisses 0, 1/2, 1 pour lequel $R = 1/2 > 0$.

Remarque. — Cette Note sera développée ailleurs.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1245.

(2) Voir *Éléments de la théorie des ensembles*, Albin Michel, Paris, 1949, p. 302.

(3) *Idem*, p. 301.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonctions harmoniques (p, q)-conjuguées.* Note (*) de M. **Michel Ghermanescu**, transmise par M. Henri Villat.

1. La notion de *fonctions harmoniques conjuguées*, liée aux fonctions d'une variable complexe, a été généralisée par la création des fonctions pseudo-analytiques, à l'aide d'un système de deux équations aux dérivées partielles linéaires du premier ordre, auxquelles on a étendu la plupart des beaux théorèmes de Cauchy. Une autre théorie a pour but l'intégration de tels systèmes, dont le premier exemple a été donné par E. Picard ([1]) :

$$v_x = au_x + bu_y, \qquad v_y = cu_x + du_y, \tag{1}$$

où a, b, c, d sont des fonctions données, analytiques dans un domaine fermé donné D, en posant le problème de la détermination de la solution de (1), connaissant les valeurs sur le contour.

Notre attention a été retenue par un problème particulier, celui de la détermination des systèmes elliptiques de Picard ([1]), dont la solution — les fonctions u et v — satisfont à une même équation linéaire aux dérivées partielles du second ordre.

En désignant par *équations-conséquentes* les équations du second ordre auxquelles satisfont les fonctions u et v, nous avons obtenu les résultats suivants :

I. *La condition nécessaire et suffisante pour que le système elliptique du premier ordre* (1) *ait comme équations-conséquentes des équations linéaires du second ordre de la forme canonique,*

$$\begin{cases} L(u) = p\,\Delta u + (p_x - q_y)\,u_x + (p_y + q_x)\,u_y = 0, \\ M(v) = p\,\Delta v + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = 0, \end{cases} \tag{2}$$

est que le système (1) soit de la forme

$$v_x = qu_x - pu_y, \qquad v_y = pu_x + qu_y. \tag{3}$$

Un tel système d'équations a servi comme point de départ à N. Poloji pour la définition de ses fonctions (p, q)-analytiques ([2]).

II. *La condition nécessaire et suffisante pour que le système* (1) *ait une seule équation-conséquente (uni-conséquente) est que les fonctions* $a + d$ *et* $\ln \Delta$, $\Delta = ad - bc > 0$, *satisfassent au système* (2) *lui-même.*

III. *La condition nécessaire et suffisante pour que le système* (1) *admette comme équation uni-conséquente l'équation de Laplace est que le système* (1) *soit de la forme* (3) *et que la fonction* $f(z) = p + iq$ *soit holomorphe dans* D.

Nous disons alors que les fonctions u et v sont *harmoniques* (p, q)*-conjuguées* dans D.

2. Comme application, nous donnons les éléments d'une nouvelle solution du problème de Poincaré ([3]).

Déterminer une fonction, $v(x, y)$ *harmonique à l'intérieur d'un domaine fermé* D, *satisfaisant sur le contour* C *à la condition*

$$A(s)\frac{dv}{ds}+B(s)\frac{dv}{dn}=C(s), \tag{4}$$

dans laquelle A (s), B (s), C (s) *sont des fonctions données de l'arc* s *sur* C.

Si l'on désigne par $u(x, y)$ la fonction harmonique dans D, dont $v(x, y)$ est la fonction harmonique (p, q)-conjuguée, la relation (4) devient

$$(Aq+Bq)\frac{du}{ds}+(Bq-Ap)\frac{du}{dn}=C(s), \tag{5}$$

qui est la condition aux limites satisfaite par la fonction harmonique $u(x, y)$ sur C.

Si l'on détermine les fonctions p et q de manière à avoir, sur C, $Ap - Bq = 0$, ce qui constitue un problème homogène de Hilbert pour la fonction holomorphe $f(z) = p + iq$, la relation (5) conduit à

$$u(s)=\int_{s_0}^{s}\frac{C(s)\,ds}{Aq+Bp}$$

et l'on est ramené ainsi à un problème de Dirichlet pour la fonction harmonique $u(x, y)$, de laquelle on déduit ensuite la fonction $v(x, y)$ à l'aide des relations (3) ou de la formule de Schwarz. On peut prendre aussi $Aq + Bp = 0$, donc un autre problème homogène de Hilbert pour $f(z)=p+iq$, de sorte qu'on est ramené à un problème de Neumann pour la détermination de la fonction $u(x, y)$.

(*) Séance du 13 juin 1962.

([1]) E. PICARD, *Comptes rendus*, 112, 1891, p. 685.

([2]) N. G. POLOJI, *Fr. Tretiego Vsescinz, Mat, sezdo. M.*, 1, 1956.

([3]) H. POINCARÉ, *Leçons de Mécanique céleste*, Paris, III, chap. X, 1910.

[48, *Strada Av. Petra Crotu, Bucarest (Roumanie.)*]

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Étude de l'équation de diffusion des gènes à l'aide de la transformation de Laplace.* Note (*) de M. **Philippe Picard**, présentée par M. Maurice Fréchet.

On se propose d'étudier l'équation (écrite avec les notations de Bartlett)

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} = \mathrm{L}(\Phi) = \frac{x^2}{2}w\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\Phi + x\,\delta\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\Phi \qquad (1)$$

et d'en rechercher les solutions de la forme $\mathcal{L}$, c'est-à-dire telles que $\Phi(x, t) = \int_0^1 e^{qx}\,d\mathrm{F}(q, t)$, F étant la fonction de répartition à l'instant t de l'aléatoire q, fréquence d'un gène mendélien. Dans les cas usuels w est la variance d'une loi de Bernoulli et δ est un polynome de degré 3 tel que $\delta(0) \geqq 0$, $\delta(1) \leqq 0$.

Solutions stationnaires. — Si $\delta(0).\delta(1) \neq 0$, bien que le degré de w soit inférieur à celui de δ, la méthode d'intégration de Laplace est utilisable. Après résolution de l'équation différentielle $(1/2)\,[d(w\mathrm{U})/dz] - \delta\mathrm{U} = 0$, on obtient sur le segment $(0, 1)$ une première intégrale Φ_1; et à l'aide de lacets entourant les pôles 0 et 1 deux autres intégrales dont on montre qu'elles sont linéairement indépendantes avec Φ_1. On étudie les combinaisons linéaires de ces trois solutions lorsque la variable croît indéfiniment et l'on en déduit qu'il existe une seule solution du type $\mathcal{L}$, obtenue à partir de Φ_1.

— Si est de degré 2, on peut remarquer que l'équation à résoudre est hypergéométrique confluente, d'où une seule solution du type $\mathcal{L}$ exprimée à l'aide d'une fonction de Kummer. Dans tous les cas il y a existence d'une densité de probabilité donnée par la formule de Wright.

Si $\delta(0).\delta(1) = 0$ les solutions stationnaires correspondent à la fixation d'un gène. On approfondit l'étude de ce phénomène remarquable en prenant pour δ et w des polynomes de degré quelconque nuls en 0 et 1, w restant positif sur $]0, 1[$.

L'étude de (1) se poursuit sous la forme

$$\int_0^1 e^{qx}\left\{\delta(q) + \frac{x}{2}w(q)\right\}d\mathrm{F}(q) = 0$$

qui permet de montrer que les solutions stationnaires $\mathcal{L}$ correspondent à la fixation d'un gène, sauf si

$$\frac{w(q)}{\delta(q)} \to +0 \quad \text{lorsque } q \to +0; \qquad \frac{w(q)}{\delta(q)} \to -0 \quad \text{lorsque } q \to 1-0.$$

Le cas le plus simple correspond à

$$\delta(q) = q(1-q)\,\delta_1(q), \qquad \varpi(q) = q(1-q)\,\varpi_1(q);$$

où δ_1 et ϖ_1 ont les expressions choisies pour δ et ϖ au début de cette Note [avec $\delta_1(0).\delta_1(1) \neq 0$].

En posant $\psi = \Phi'_x - \Phi''_{x^2}$ on se ramène à la résolution de

$$\frac{x}{2}\varpi_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi + \delta_1\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi = 0$$

qui se réalise comme ci-dessus et fournit les solutions du type $\mathcal{L}$ en Φ. On étend ces résultats au cas où δ ne s'annule que pour l'une des deux valeurs 0 ou 1.

Solutions non stationnaires. — Soit à déterminer pour $t > 0$ les solutions de l'équation (1) qui sont de la forme $\mathcal{L}$ et satisfont de plus à la condition initiale

$$\lim_{t \to +0} \Phi(x, t) = e^{q_0 x}.$$

En ce qui concerne les solutions $\mathcal{L}$, il est possible d'établir à l'aide de la transformation de Laplace par rapport au temps, un théorème d'unicité applicable en particulier (ce qui sera le cas dans la suite) aux opérateurs L dont les valeurs propres, associées à des fonctions propres entières en x, sont négatives ou discrètes. La solution cherchée est alors construite à partir de solutions élémentaires et l'on doit vérifier qu'elle est bien du type $\mathcal{L}$.

1° *Cas particulier : δ est du premier degré.* — On pose $\delta(q) = -k(q - \bar{q})$ avec $k > 0$, $\bar{q}$ constante comprise entre 0 et 1, et $\varpi(q) = Cq(1-q)$. La recherche pour L de fonctions propres entières en x, conduit aux valeurs propres $\lambda_n = -n(k + C(n-1))$. Le théorème d'unicité s'applique et l'on construit à partir des solutions élémentaires la solution cherchée, en série de Dirichlet, à l'aide de coefficients dont la détermination, à partir de la condition initiale, est possible de proche en proche. En posant

$$a = \frac{k\bar{q}}{C}, \qquad b = \frac{k}{C},$$

on obtient

$$\Phi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\lambda_n t} \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} \frac{\Gamma(b-1+n)}{\Gamma(b-1+2n)} \frac{(-1)^n}{n!} \mathcal{F}_n(b-1, a, q_0)\, x^n\, {}_1F_1(a+n, b+2n, x),$$

$\mathcal{F}_n$ polynome de Jacobi; ${}_1F_1$, fonction hypergéométrique confluente. Φ est ensuite mise sous la forme $\mathcal{L}$.

2° *Cas particulier :* $\delta(q) = sq(1-q)$. — La recherche de solutions élémentaires de la forme

$$\exp\left(t + \frac{s}{4C}x\right) f(x) \qquad (f, \text{ fonction entière})$$

conduit, si l'on pose $x = (s/2C)(\sin z - 1)$ à une équation de Mathieu associée dont les solutions fondamentales sont les $pe_n^{-1/2}(z)$ se réduisant (à un facteur près) pour $s = 0$ aux polynomes de Gegenbauer $C_n^{-1/2}(\sin z)$. Le spectre est discret et fourni par une équation caractéristique transcendante exprimée à l'aide d'une fraction continue. Des méthodes de calcul mises au point par R. Campbell [1] permettent sa détermination approchée. Les propriétés de quasi-orthogonalité des fonctions de Mathieu associées, généralisant celles des polynomes de Gegenbauer, et leur développement en série de tels polynomes, seront ultérieurement utilisées en liaison avec la condition initiale posée pour (1).

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) *Bull. Soc. math. Fr.*, 78, 1950, p. 185.

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Sur les équations différentielles de la magnétohydrodynamique.* Note (*) de M. **David E. Edmunds** présentée par M. Jean Leray.

On démontre l'existence des solutions faibles des équations de la Magnétohydrodynamique en dimension 3.

On considère le mouvement d'un fluide visqueux incompressible et conducteur de l'électricité dans un ouvert de R^3 quand l'extérieur de cet ouvert est occupé par de la matière solide. Dans le fluide on a les équations

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\partial u_j}{\partial t}+\displaystyle\sum_{k=1}^{3}\left(u_k\frac{\partial u_j}{\partial x_k}-\mu h_k\frac{\partial h_j}{\partial x_k}-\nu\frac{\partial^2 u_j}{\partial x_k^2}\right)=-\frac{\partial \varpi}{\partial x_j} \\ \dfrac{\partial h_j}{\partial t}+\displaystyle\sum_{k=1}^{3}\left(u_k\frac{\partial h_j}{\partial x_k}-h_k\frac{\partial u_j}{\partial x_k}-\lambda\frac{\partial^2 h_j}{\partial x_k^2}\right)=0 \end{array}\right\} \quad j=1, 2, 3,$$

$$\sum_{l=1}^{3}\frac{\partial u_l}{\partial x_l}=0, \qquad \sum_{l=1}^{3}\frac{\partial h_l}{\partial x_l}=0$$

et dans le solide les équations suivantes ont lieu :

$$\frac{\partial h_j}{\partial t}-\tilde{\lambda}\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial^2 h_j}{\partial x_k^2}=0 \qquad (j=1, 2, 3),$$

$$\sum_{l=1}^{3}\frac{\partial h_l}{\partial x_l}=0.$$

Ici $u=(u_1, u_2, u_3)$ et $h=(h_1, h_2, h_3)$ sont la vitesse du fluide et le champ magnétique, ϖ est la pression magnétohydrodynamique, $x=(x_1, x_2, x_3)$ est un point de R^3, t est la variable de temps, et μ, ν, λ, $\tilde{\lambda}$ sont des constantes réelles et strictement positives. Nous prouverons l'existence d'une classe des solutions faibles de ces équations.

Les notations seront les suivantes : soit Ω un ouvert de R^3, et soit Ω_0 l'intérieur du complémentaire de Ω; on considère dans R^3 des fonctions à valeurs réelles; H est l'espace des fonctions $f=(f_1, f_2, f_3)$ avec $f_i\in L^2(R^3)$; si f, $g\in H$, on écrit

$$(f, g)=\sum_{l=1}^{3}\int_{R^3} f_l g_l\,dx, \qquad |f|=(f, f)^{\frac{1}{2}};$$

on désigne par $\mathcal{N}(\Omega)$ [resp. $\mathcal{N}(R^3)$, $\mathcal{N}(\Omega_0)$] l'espace des fonctions indéfiniment différentiables $f=(f_1, f_2, f_3)$, à support compact dans Ω (resp. R^3, Ω_0) et telles que

$$\sum_{l=1}^{3} D_l f_l=0, \qquad D_l=\frac{\partial}{\partial x_l};$$

on désigne par $N'(\Omega)$ [resp. $N'(R^3)$, $N'(\Omega_0)$] le complété de $\mathcal{N}(\Omega)$ [resp. $\mathcal{N}(R^3)$, $\mathcal{N}(\Omega_0)$] muni de la topologie induite par la norme

$$\left(|f|^2+\sum_{i=1}^{3}|D_i f|^2\right)^{\frac{1}{2}};$$

si f, g, $h \in N'(R^3)$, on écrit

$$((f, g))=\sum_{i,j=1}^{3}\int_{R^3}(D_i f_j)(D_i g_j)\,dx, \qquad \|f\|^2=((f, f)),$$

$$b(f, g, h)=\sum_{i,j=1}^{3}\int_{R^3}f_i(D_i g_j)h_j\,dx;$$

on désigne par $N(\Omega)$ [resp. $N(\Omega_0)$, $N(R^3)$] l'adhérence de $\mathcal{N}(\Omega)$ [resp. $\mathcal{N}(\Omega_0)$, $\mathcal{N}(R^3)$] dans H; si B est un espace de Banach, on désigne par $L^2(o, T; B)$ l'espace des (classes de) fonctions de carré sommable sur (o, T), à valeurs dans B.

THÉORÈME. — *Il existe des fonctions*

$$u(t)\in L^2(o, T; N'(\Omega)), \qquad h(t)\in L^2(o, T; N'(R^3)),$$

telles que

$$(1) \qquad \int_0^T [-(u(t), v'(t))+b(u(t), u(t), v(t)) - \mu b(h(t), h(t), v(t))+\nu((u(t), v(t)))]\,dt=(u_0, v(o)),$$

$$(2) \qquad \int_0^T [-(h(t), v'(t))+b(u(t), h(t), v(t)) - b(h(t), u(t), v(t))+\lambda((h(t), v(t)))]\,dt=(h_0, v(o)),$$

$$(3) \qquad \int_0^T [-(h(t), w'(t))+\overline{\lambda}((h(t), w(t)))]\,dt=(h_0, w(o)),$$

pour tout T *fini, où* u_0, h_0 *sont données dans* $N(\Omega)$, $N(R^3)$ *respectivement, avec*

$$\lim_{t\to 0}|u(t)-u_0|=0, \qquad \lim_{t\to 0}|h(t)-h_0|=0,$$

les relations (1), (2), (3) *devant avoir lieu pour toutes fonctions* $v(t)$, $w(t)$ *telles que* v (*resp.* w) *est continue à valeurs dans* $N'(\Omega)$ [*resp.* $N'(\Omega_0)$], v *et* w *sont nulles dans un voisinage de* T, *et* $v'\in L^2(o, T; N(\Omega))$, $w'\in L^2(o, T; N(\Omega_0))$.

Démonstration. — Soient $\{a_n\}$ (resp. $\{c_n\}$) une base de $N'(\Omega)$ [resp. $N'(\Omega_0)$] formée d'éléments de $\mathcal{N}(\Omega)$ [resp. $\mathcal{N}(\Omega_0)$]. Évidemment il existe des nombres réels α_{im}, β_{im}, γ_{im} tels que lorsque $m\to\infty$,

$$\sum_{i=1}^{m}\alpha_{im}a_i\to u_0, \qquad \sum_{i=1}^{m}(\beta_{im}a_i+\gamma_{im}c_i)\to h_0 \quad \text{dans H.}$$

On définit une solution approchée

$$u_m(t)=\sum_{i=1}^{m}g_{im}(t)a_i, \qquad h_m(t)=\sum_{i=1}^{m}[k_{im}(t)a_i+l_{im}(t)c_i]$$

par le système différentiel en les g_{im}, k_{im}, l_{im} :

$$(u'_m(t), a_j) + \nu((u_m(t), a_j)) + b(u_m(t), u_m(t), a_j) - \mu b(h_m(t), h_m(t), a_j) = 0,$$
$$(h'_m(t), a_j) + \lambda((h_m(t), a_j)) + b(u_m(t), h_m(t), a_j) - b(h_m(t), u_m(t), a_j) = 0,$$
$$(h'_m(t), c_j) + \tilde{\lambda}((h_m(t), c_j)) = 0$$
$$(j = 1, 2, \ldots, m),$$

avec $g_{im}(0) = \alpha_{im}$, $k_{im}(0) = \beta_{im}$, $l_{im}(0) = \gamma_{im}$. Il résulte que

$$\frac{1}{2}\frac{d}{dt}[|u_m(t)|^2 + \mu|h_m(t)|^2] + \nu\|u_m(t)\|^2 + \mu\lambda\left\|\sum_{i=1}^{m} a_i k_{im}(t)\right\|^2 + \mu\tilde{\lambda}\left\|\sum_{i=1}^{m} c_i l_{im}(t)\right\|^2 = 0$$

et l'on en déduit

$$|u_m(t)|^2, \quad |h_m(t)|^2 \leq d_1|u_0|^2 + d_2|h_0|^2,$$
$$\int_0^t \|u_m(\tau)\|^2 d\tau, \quad \int_0^t \|h_m(\tau)\|^2 d\tau \leq d_3|u_0|^2 + d_4|h_0|^2$$

pour tout t fini, où les d_i (> 0) sont des constantes qui ne dépendent pas sur m. On termine maintenant comme dans [1] [*voir* aussi [2], [3]]. On démontre qu'on peut extraire de $\{u_m\}$, $\{h_m\}$ des suites $\{u_p\}$, $\{h_p\}$ telles que $u_p \to u$, $h_p \to h$ dans $L^2(0, T; H)$ faible, pour tout T fini, et aussi que $u \in L^2(0, T; N'(\Omega))$, $h \in L^2(0, T; N'(R^3))$ pour tout T fini. Enfin, on démontre que u, h vérifient (1), (2), (3) pour tout v, w de la forme considérée, et que $u(t) \to u_0$, $h(t) \to h_0$ dans H lorsque $t \to 0$.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) E. Hopf, *Math. Nachr.*, 4, 1951, p. 213.

(2) J.-L. Lions, *Équations différentielles opérationnelles et problèmes aux limites*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.

(3) R. H. Dyer et D. E. Edmunds, *Arch. Rational Mech. Anal.*, 9, 1962, p. 403.

AÉROTHERMIQUE. — *Étude de la convection forcée de la chaleur, en régime d'écoulement turbulent, le long d'une plaque plane lisse dissipant une densité de flux de chaleur uniforme.* Note (*) de M. **Henri Mouton**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La plaque utilisée a été décrite dans une Note précédente ([1]). Elle permet de dissiper une densité de flux de chaleur uniforme sauf dans une zone très réduite située au voisinage de son bord d'attaque.

Dans nos expériences les vitesses de l'écoulement sont restées assez faibles pour que le phénomène de dissipation dans la couche limite puisse être négligé. Les échanges de chaleur par conduction devenant très rapidement petits devant les échanges par diffusion turbulente, l'équation de l'énergie peut s'écrire

$$(1)\qquad \rho\left[u\frac{\partial(C_pT)}{\partial X}+v\frac{\partial(C_pT)}{\partial y}\right]=\frac{\partial}{\partial X}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial X}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial y}\right),$$

où X désigne l'abscisse comptée à partir du début de la plaque, y la distance à la paroi, u et v les composantes de la vitesse parallèle et normale à la paroi, T la température, λ la grandeur usuellement appelée conductivité thermique turbulente. Nous supposerons constants la densité ρ, la chaleur spécifique C_p ainsi que le nombre de Prandtl qui sera pris égal à l'unité. Dans ces conditions nous pouvons écrire ([2]) la relation

$$(2)\qquad \frac{\lambda}{\rho C_p}=\nu=xu_\infty B(\eta),$$

où u_∞ désigne la vitesse de l'écoulement au loin, x l'abscisse comptée à partir de l'origine fictive [([1]), ([2])] de la couche limite dynamique, ν la viscosité turbulente, η étant égal à y/x.

Les vitesses réduites $u^*=u/u_\infty$ et $v^*=v/u_\infty$ étant fonctions de l'unique variable η [([1]), ([2])], l'équation de l'énergie s'écrit :

$$(3)\qquad u^*\frac{\partial T}{\partial X}+v^*\frac{\partial T}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial X}\left(xB\frac{\partial T}{\partial X}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(xB\frac{\partial T}{\partial y}\right).$$

Dans cette équation seule la température peut être fonction de u_∞, ce qui lui impose d'être de la forme

$$(4)\qquad T=\theta(X,y)\,G(u_\infty).$$

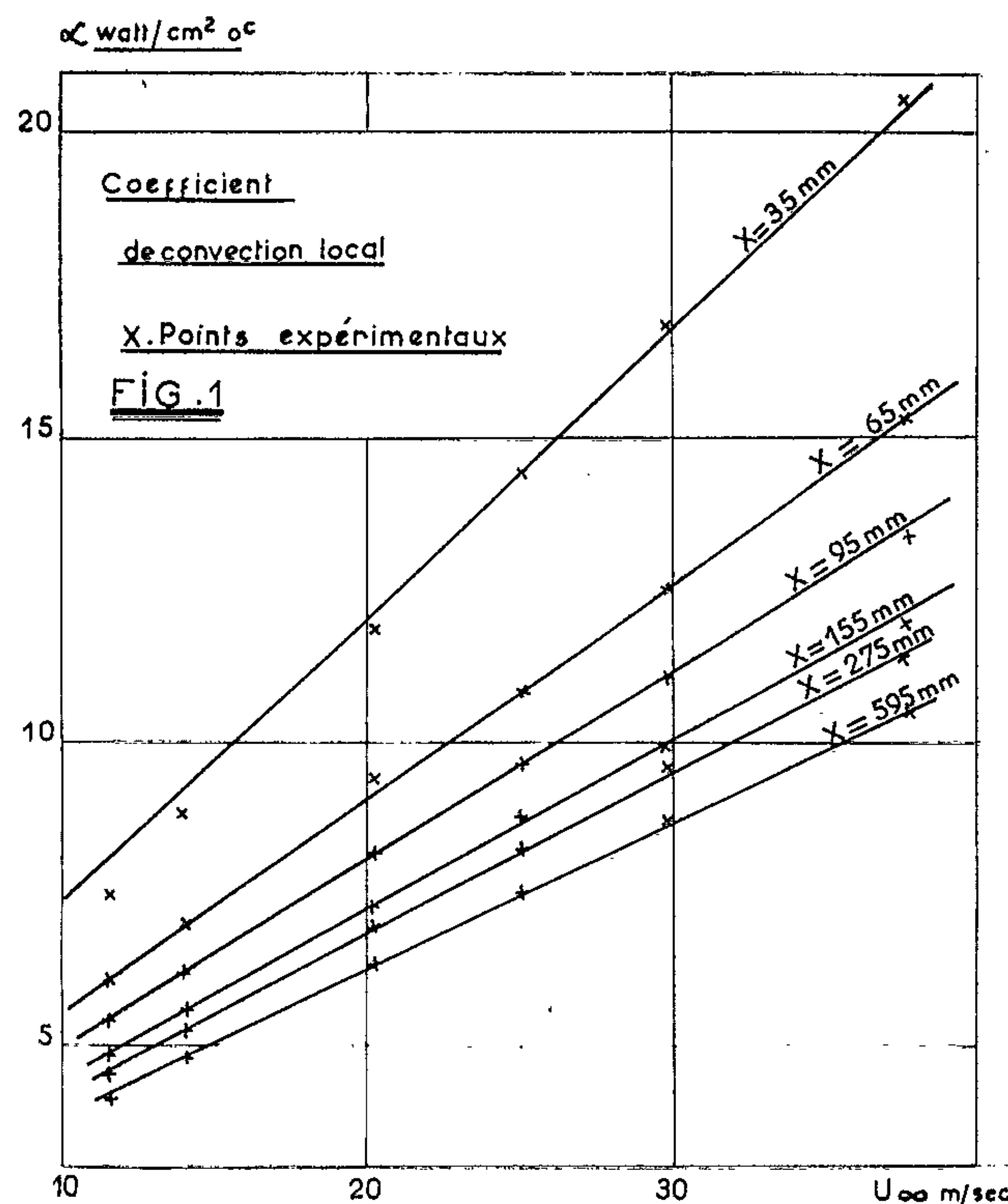
Si l'on prend comme zéro la température de l'écoulement au loin, les valeurs expérimentales du rapport T/T_p que nous avons obtenues (T_p, température sur la paroi) sont effectivement indépendantes de u_∞.

Le coefficient de convection calculé en tenant compte uniquement du phénomène de diffusion est alors proportionnel à u_∞ et s'écrit :

$$\alpha_l = -\frac{\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y}\right)_{\text{paroi}}}{T_p} = -\left[x B \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{T}{T_p}\right)\right]_{\text{paroi}} \rho C_p u_\infty .$$

Les échanges par conduction laminaire sont proportionnels à $[\partial/\partial y\,(T/T_p)]_{\text{paroi}}$ et par suite indépendants de u_∞. Le coefficient de convection classique qui tient compte des deux mécanismes d'échange de chaleur par diffusion et par conduction est donc de la forme

(5) $$\alpha = k(X) + k_1(X)\,u_\infty .$$



Si la plaque dissipe localement une densité de flux de chaleur D la température de paroi est donnée par la relation

(6) $$T_p = \frac{D}{k(X) + k_1(X)\,u_\infty}.$$

Comme (4) impose à $k_1(X)$ d'être proportionnel à $k(X)$ le coefficient de convection prend la forme

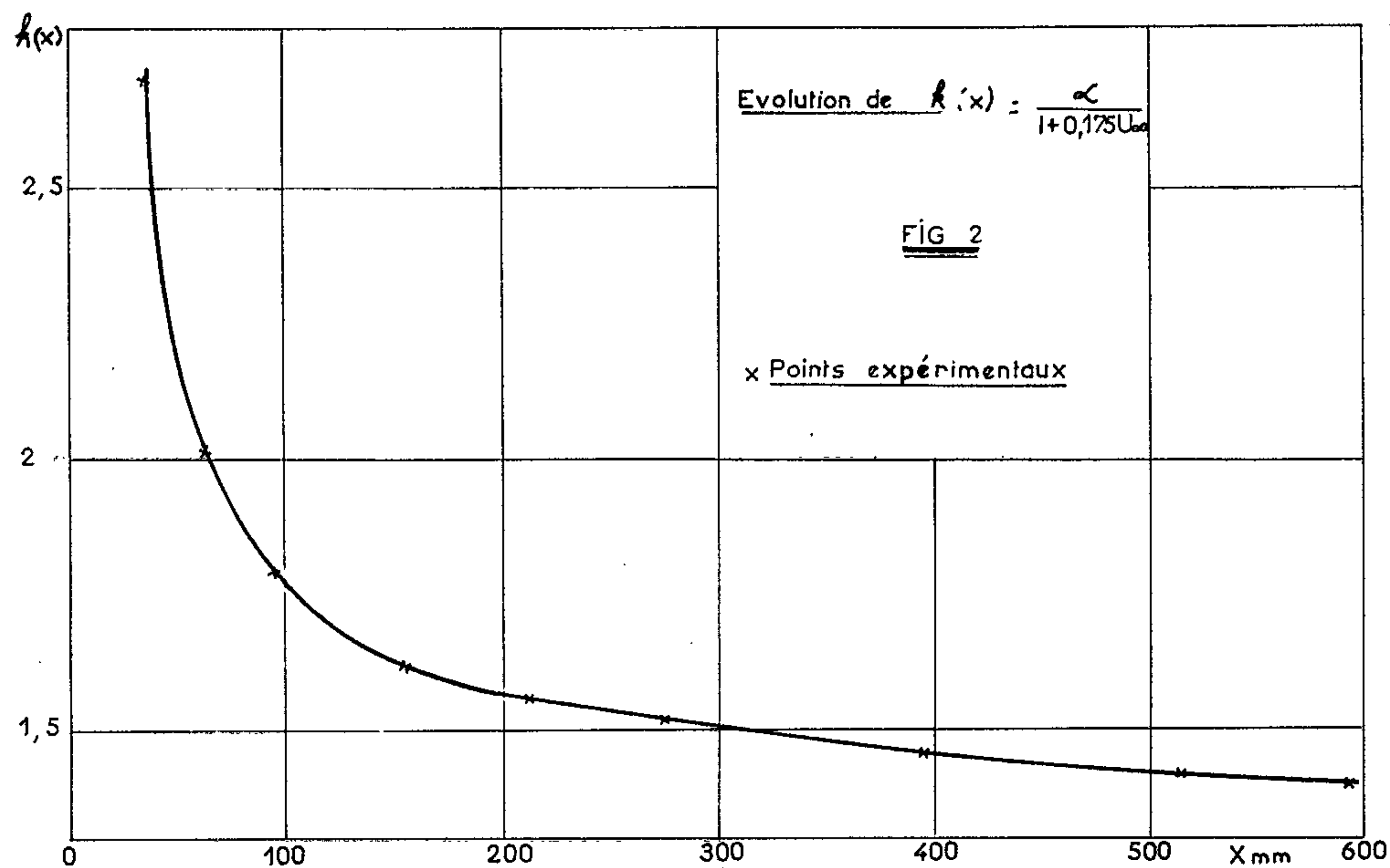
(7) $$\alpha = k(X)\,(1 + \beta u_\infty).$$

Il est à remarquer que cette loi de variation du coefficient de convection en fonction de u_∞ est, numériquement, parfaitement équivalente à la loi de puissance usuelle.

La figure 1 permet de vérifier que les points expérimentaux que nous avons obtenus se placent correctement sur le faisceau de droites défini par la relation

$$\alpha = k(X)(1 + 0{,}175\, u_\infty), \tag{8}$$

où u_∞ est exprimé en mètres par seconde.



La figure 2 donne l'évolution de k (X) le long de la plaque étudiée. La valeur 0,175 trouvée pour β est équivalente à une valeur de l'exposant n de la loi puissance usuelle égale à 0,85. Les différentes valeurs de l'exposant n trouvées par divers auteurs correspondent à différentes valeurs du coefficient β (en particulier $n = 0{,}80$ correspond à $\beta = 0{,}158$). La valeur de β étant liée au niveau de turbulence de l'écoulement étudié, les variations de la valeur de l'exposant n trouvent, ainsi, une explication physique simple.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) H. Mouton, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 212.

(2) H. Mouton, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 786.

(*Laboratoire d'Études thermiques, Poitiers.*)

RELATIVITÉ. — *Sur la non-existence de solutions statiques partout régulières en Relativité générale.* Note (*) de MM. **Achille Papapetrou** et **Hansjuergen Treder**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous considérons des champs gravitationnels indépendants du temps,

$$g_{\mu\nu,4} = 0, \tag{1}$$

satisfaisant dans tout l'espace aux équations de champ

$$R_{\mu\nu} \equiv -\Gamma^{\alpha}_{\mu\nu,\alpha} + \Gamma^{\alpha}_{\mu\alpha,\nu} - \Gamma^{\beta}_{\mu\nu}\Gamma^{\alpha}_{\beta\alpha} + \Gamma^{\beta}_{\mu\alpha}\Gamma^{\alpha}_{\beta\nu} = 0 \tag{2}$$

et aux conditions aux limites habituelles [1]

$$g_{\mu\nu} \to \eta_{\mu\nu} \quad \text{pour} \quad r \to \infty. \tag{3}$$

Lichnerowicz [2] a introduit, comme hypothèse supplémentaire, la relation

$$g_{44} > 0 \quad \text{dans tout l'espace} \tag{4}$$

et a alors démontré que la seule solution de (2) possédant toutes ces propriétés est la solution triviale $g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu}$. Nous allons discuter le problème généralisé par l'omission de l'hypothèse (4).

L'équation

$$g_{44} \equiv g_{44}(x^i) = 0 \quad (i = 1, 2, 3) \tag{5}$$

détermine une hypersurface cylindrique par rapport à x^4 ainsi qu'une surface ordinaire dans l'espace à trois dimensions. Cette surface, désignée dans la suite par S_0, sera contenue dans une région finie de l'espace à trois dimensions, car $g_{44} \to 1$ à l'infini. Il suffira de supposer que S_0 est une surface fermée : alors, en dehors de S_0, on aura $g_{44} > 0$ [3]. On devra encore considérer le cas où les trois dérivées $g_{44,i}$ s'annulent sur S_0. On écrira alors l'équation de S_0 sous la forme

$$\zeta(x^i) \equiv \{g^{44}(x^i)\}^{\frac{1}{\lambda}} = 0, \tag{6}$$

le nombre $\lambda \geqq 1$ étant déterminé sans ambiguïté par la condition [4]

$$\sum_i (\zeta_{,i})^2 \neq 0 \quad \text{et fini sur } S_0. \tag{6a}$$

Considérons d'abord un champ statique, caractérisé par

$$H_{ik} \equiv \left(\frac{g_{4i}}{g_{44}}\right)_{,k} - \left(\frac{g_{4k}}{g_{44}}\right)_{,i} = 0 \quad (i, k = 1, 2, 3).$$

L'équation de champ $\mathfrak{R}_{44} = 0$ prend alors la forme réduite

$$2\mathfrak{R}_{44} \equiv (\mathfrak{g}^{ik} g_{44,i})_{,k} - \frac{1}{g_{44}} \mathfrak{g}^{ik} g_{44,i} g_{44,k} = 0. \tag{7}$$

Soit S_{0+} une surface voisine de S_0 déterminée par l'équation $g_{44} = \varepsilon$, ε étant un nombre positif petit, et S_∞ une surface à l'infini (par exemple une « sphère » de rayon $R \to \infty$). Nous supposons encore que les coordonnées utilisées deviennent cartésiennes à l'infini et nous intégrons la relation (7) sur la région V de l'espace comprise entre S_{0+} et S_∞:

$$\int_V (\mathfrak{g}^{ik} g_{44,i})_{,k}\, dv - \int_V \frac{1}{g_{44}} \mathfrak{g}^{ik} g_{44,i} g_{44,k}\, dv = 0 \qquad (dv = dx^1\, dx^2\, dx^3).$$

On peut transformer la première intégrale à l'aide du théorème de Gauss ([5]) (les coordonnées x^i devant être considérées, pour cette transformation, comme rigoureusement cartésiennes) :

$$(8) \qquad \int_{S_\infty} \mathfrak{g}^{ik} g_{44,i} n_k\, dS + \int_{S_{0+}} \mathfrak{g}^{ik} g_{44,i} n_k\, dS - \int_V \frac{1}{g_{44}} \mathfrak{g}^{ik} g_{44,i} g_{44,k}\, dv = 0.$$

La première des intégrales (8) est connue et égale à — E, E étant l'énergie totale du champ considéré. Pour l'évaluation de la seconde intégrale, nous remarquons que $g_{44,k}$ est un vecteur orthogonal ([6]) à S_0, mais dirigé vers l'intérieur du domaine d'intégration V. On posera donc

$$(9) \qquad n_k = -g_{44,k} \left\{ \sum_s (g_{44,s})^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}.$$

$\mathfrak{g}^{ik}$ étant défini négatif dans le domaine d'intégration, il s'ensuit que chacun des deux derniers termes de (8) est positif. L'équation (8) ne peut donc être satisfaite, et par conséquent une surface S_0 ne peut exister, que si $E > 0$.

On arrive à quelques conclusions supplémentaires en utilisant l'équation déduite de (7) :

$$(10) \qquad \frac{2\mathfrak{R}_{44}}{g_{44}} = \left(\frac{\mathfrak{g}^{ik} g_{44,i}}{g_{44}} \right)_{,k} = 0.$$

En intégrant cette relation sur la région V de l'espace comprise entre S_{0+} et S_∞ on trouve

$$(11) \qquad \int_{S_\infty} \frac{\mathfrak{g}^{ik} g_{44,i}}{g_{44}} n_k\, dS + \int_{S_{0+}} \frac{\mathfrak{g}^{ik} g_{44,i}}{g_{44}} n_k\, dS = 0.$$

La première de ces intégrales a aussi, comme le premier terme de (8), la valeur — E. Pour que le deuxième terme de (11) tende vers une valeur finie quand $S_{0+} \to S_0$ (c'est-à-dire quand $\varepsilon \to 0$), on devra avoir la relation

$$\mathfrak{g}^{ik} \zeta_{,i} \zeta_{,k} = 0 \quad \text{sur } S_0.$$

Autrement dit, S_0 doit être une surface caractéristique. Enfin, on trouve, par un raisonnement simple sur la matrice g^{ik}, que dans le cas $\lambda > 1$ on aurait dans le voisinage de S_0 :

$$g^{ik} g_{44,i} \sim (g_{44})^\alpha \qquad \text{avec} \quad \alpha > 1.$$

La deuxième intégrale de (11) tendrait alors vers zéro quand $S_{0+} \to S_0$ et la relation (11) ne pourrait pas être satisfaite avec $E \neq 0$. En récapitulant, on a le théorème suivant : Un champ statique possédant une surface S_0, sur laquelle $g_{44} = 0$, est nécessairement un champ à énergie totale $E > 0$; la surface S_0 est caractéristique et la multiplicité de l'équation (5) est $\lambda = 1$. Un exemple d'un tel champ est fourni par le champ de Schwarzschild.

Dans le cas d'un champ partout régulier satisfaisant à (1) et (3) on a, d'après le théorème d'Einstein et Pauli ([7]),

$$E = 0. \tag{12}$$

Par conséquent, la relation (8) ne peut pas être satisfaite, ce qui signifie que g_{44} ne peut pas s'annuler. On arrive ainsi à la conclusion suivante : le résultat négatif de Lichnerowicz est valable pour les champs statiques, même si la condition (4) n'est pas posé *a priori*.

(*) Séance du 4 juin 1962.

([1]) $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33} = -1$, $\gamma_{44} = 1$, les autres $\gamma_{\mu\nu} = 0$.

([2]) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Paris, 1955.

([3]) A l'intérieur de S_0, g_{44} pourrait être > 0 ou < 0. On notera encore que g_{44} pourrait s'annuler de nouveau sur une surface située à l'intérieur de S_0 et ainsi de suite. L'équation (5) déterminerait alors un système de surfaces fermées intérieures les unes aux autres. Dans ce cas, nous porterons notre attention sur la plus grande de ces surfaces, en dehors de laquelle on aura toujours $g_{44} > 0$. Remarquons enfin que l'équation (5) pourrait aussi être satisfaite par plusieurs surfaces fermées, chacune étant située en dehors des autres. Dans ce cas, la surface S_0 totale (en dehors de laquelle $g_{44} > 0$) serait constituée par l'ensemble de ces surfaces partielles.

([4]) g_{44} étant un invariant pour toutes les transformations de coordonnées conservant (1), la multiplicité λ de l'équation (5) sera aussi invariante.

([5]) La surface S_{0+} sera une surface fermée même si S_0 ne l'était pas; par conséquent, l'application du théorème de Gauss sera toujours possible.

([6]) $g_{44,k}$ est orthogonal à la surface S_{0+}, déterminée par l'équation $g_{44} = \varepsilon =$ Cte, indépendamment de toute métrique.

([7]) A. EINSTEIN et W. PAULI, *Ann. Math.*, 44, 1943, p. 131.

RELATIVITÉ. — *Le tenseur de Weyl et une congruence associée de géodésiques isotropes sans distorsion.* Note (*) de MM. **Wolfgang Kundt** et **Alan Thompson**, présentée par M. Henri Villat.

Nous généralisons un théorème de J. N. Goldberg et R. K. Sachs ([1]) qui clarifie les relations entre le tenseur conforme de Weyl et une congruence de rayons gravitationnels. Nos conditions sont invariantes par des transformations conformes [([2]), ([3])].

1. Théorème. — *Pour un espace-temps* V_4 (variété munie d'une métrique de signature + 2), *deux des propriétés suivantes entraînent la troisième :*
(A) *Le tenseur conforme est de type spécial d'après la classification de Petrov*;
(B) *Il existe une congruence de rayons (géodésiques isotropes sans distorsion)*;
(C) $V^{ea}\, V^{bc}\, C^{d}{}_{abc;d} = 0$,

$V^{bc}\, C^{d}{}_{abc;d} = 0$ pour C_{abcd} du type III;

$V^{ea}\, C^{d}{}_{abc;d} = 0$ pour C_{abcd} du type N (II_d);

ici, C_{abcd} est le tenseur conforme, V_{ab} est un 2-plan isotrope complexe avec $V_{ab}\, k^b = 0$; et k^b décrit la direction principale (multiple) isotrope de (A) ou les rayons de (B).

Pour établir le théorème nous nous servons du calcul spinoriel. [Penrose ([4])]. Soit $\{ t_a, \bar{t}_a, k_a, m_a \}$ un repère isotrope complexe adapté à k_a, tel que

$$g_{ab} = 2\, k_{(a} m_{b)} + 2\, t_{(a} \bar{t}_{b)}, \qquad k^a m_a = 1 = t^a \bar{t}_a.$$

Le passage aux spineurs se fait par

$$k_a \leftrightarrow k_{A\dot{B}} = \varkappa_A \bar{\varkappa}_{\dot{B}}, \qquad \bar{t}_a \leftrightarrow \bar{t}_{A\dot{B}} = \varkappa_A \bar{\mu}_{\dot{B}},$$

où $\varkappa_A$, μ_A constituent une base normée de l'espace spinoriel :

$$(1) \qquad \varepsilon_{AB} = 2\, \varkappa_{[A} \mu_{B]}, \qquad \varkappa_A \mu^A = 1 = -\varkappa^A \mu_A.$$

On a ([3])

$$(C + i\overset{*}{C})_{A\dot{E}B\dot{F}C\dot{G}D\dot{H}} = \Gamma_{ABCD}\, \varepsilon_{\dot{E}\dot{F}}\, \varepsilon_{\dot{G}\dot{H}},$$

avec

$$\Gamma_{ABCD} = \Gamma_{(ABCD)} \qquad \text{et} \qquad V_{ab} = 2\, k_{[a} \bar{t}_{b]}.$$

Traduisons les propriétés du théorème sous forme spinorielle :

$$(A') \qquad \Gamma_D = 0;$$

$$(B') \qquad \varkappa^A \varkappa^B \varkappa_{A;B\dot{C}} = 0;$$

$$(C') \qquad \begin{cases} \varkappa^A \varkappa^B \varkappa^C\, \Gamma_{ABCD}{}^{;D\dot{E}} = 0, & \\ \varkappa^A \varkappa^B\, \Gamma_{ABCD}{}^{;D\dot{E}} = 0 & \text{pour } \Gamma_{CD} = 0, \\ \varkappa^A\, \Gamma_{ABCD}{}^{;D\dot{E}} = 0 & \text{pour } \Gamma_{BCD} = 0, \end{cases}$$

où

$$\Gamma_D \overset{\text{déf}}{=} \varkappa^A \varkappa^B \varkappa^C\, \Gamma_{ABCD}, \qquad \Gamma_{CD} \overset{\text{déf}}{=} \varkappa^A \varkappa^B\, \Gamma_{ABCD}, \qquad \Gamma_{BCD} \overset{\text{déf}}{=} \varkappa^A\, \Gamma_{ABCD}.$$

2. *Supposons* (A′) *satisfaite :* L'intégration par parties donne

$$(2)\quad \begin{cases} \Gamma_{D}{}^{;\,D\dot{E}} = \varkappa^{A}\varkappa^{B}\varkappa^{C}\Gamma_{ABCD}{}^{;\,D\dot{E}} + 3\varkappa^{C;\,D\dot{E}}\Gamma_{CD} = 0 & \text{pour } \Gamma_{D} = 0, \\ \Gamma_{CD}{}^{;\,D\dot{E}} = \varkappa^{A}\varkappa^{B}\Gamma_{ABCD}{}^{;\,D\dot{E}} + 2\varkappa^{B;\,D\dot{E}}\Gamma_{BCD} = 0 & \text{pour } \Gamma_{CD} = 0, \\ \Gamma_{BCD}{}^{;\,D\dot{E}} = \varkappa^{A}\Gamma_{ABCD}{}^{;\,D\dot{E}} + \varkappa^{A;\,D\dot{E}}\Gamma_{ABCD} = 0 & \text{pour } \Gamma_{BCD} = 0. \end{cases}$$

Avec (2), la démonstration que (B′) ⇒ (C′) est immédiate.

3. *Formules auxiliaires.* — De l'identité de Ricci il suit :

$$(3)\quad 2\varkappa_{A;B}{}^{\dot{E}}{}_{C\dot{E}} = \left(\Gamma_{ABCD} - \frac{2\lambda}{3}\varepsilon_{C(A}\varepsilon_{D)B}\right)\varkappa^{D}.$$

Si (B′) tient, un repère adapté aux rayons peut être transporté par parallélisme le long des rayons. Avec cette jauge, les gradients des spineurs de base satisfont ([5]) :

$$(4)\quad \varkappa^{B}\varkappa_{A;\,B\dot{C}} = \alpha\varkappa_{A}\bar{\varkappa}_{\dot{C}},$$

$$(5)\quad \varkappa^{A}\mu^{B}\varkappa_{A;\,B\dot{C}} = -(\Omega\bar{\varkappa}_{\dot{C}} + \sigma\bar{\mu}_{\dot{C}}),$$

$$(6)\quad \mu^{A}\mu^{B}\varkappa_{A;\,B\dot{C}} = \beta\bar{\varkappa}_{\dot{C}} + (\bar{\zeta} + \bar{\alpha})\bar{\mu}_{\dot{C}},$$

$$(7)\quad \varkappa^{B}\mu_{A;\,B\dot{C}} = \gamma\varkappa_{A}\bar{\varkappa}_{\dot{C}} - \alpha\mu_{A}\bar{\varkappa}_{\dot{C}};$$

d'où

$$(8)\quad \varkappa_{A}{}^{;\,A\dot{C}} = -\{(\Omega + \alpha)\bar{\varkappa}^{\dot{C}} + \sigma\bar{\mu}^{\dot{C}}\},$$

$$(9)\quad \bar{\varkappa}_{\dot{C}}\mu_{A}{}^{;\,A\dot{C}} = \bar{\zeta} + \bar{\alpha}.$$

En notation tensorielle on a, par exemple :

$$(10)\quad \sigma = l^{a}t^{b}k_{a;\,b}, \qquad \zeta = m^{a}t^{b}k_{a;\,b}.$$

Posons $\Gamma^{(5)} \overset{\text{déf}}{=} \varkappa^{A}\Gamma_{A}$. L'identité (3) entraîne

$$\Gamma^{(5)} = \varkappa^{A}\varkappa^{B}\varkappa^{C}\varkappa_{A;B}{}^{\dot{D}}{}_{C\dot{D}} = \varkappa^{C}\{(\varkappa^{A}\varkappa^{B}\varkappa_{A;B}{}^{\dot{D}})_{;C\dot{D}} - \varkappa^{A}{}_{;C\dot{D}}\varkappa^{B}\varkappa_{A;B}{}^{\dot{D}} - \varkappa^{B}{}_{;C\dot{D}}\varkappa^{A}\varkappa_{A;B}{}^{\dot{D}}\};$$

si (B′) tient, chaque terme de droite s'annule.

Pour $\Gamma^{(5)} = 0$, il vient $\Gamma_{A} = \Gamma^{(4)}\varkappa_{A}$, et par suite :

$$(11)\quad \varkappa^{A}\varkappa^{B}\varkappa^{C}\varkappa^{D}\Gamma_{ABCD;\,E\dot{F}} = \Gamma^{(5)}{}_{;\,E\dot{F}} - 4\varkappa^{A}{}_{;\,E\dot{F}}\Gamma_{A} = 4\varkappa^{A}\varkappa_{A;\,E\dot{F}}\Gamma^{(4)}.$$

4. (A) *est une conséquence de* (B) *et* (C). En effet $\Gamma^{(5)} = 0$ en vertu de (B′); ainsi nous montrons

$$\Gamma^{(4)} \overset{\text{déf}}{=} \mu^{A}\Gamma_{A} = 0.$$

Avec la notation $\overset{\xi}{\nabla} \overset{\text{déf}}{=} \xi^{a}\nabla_{a}$ nous tirons de (4), (7) et (1) :

$$-\overset{k}{\nabla}\Gamma^{(4)} = -\varkappa^{A}\varkappa^{B}\varkappa^{C}\mu^{D}\overset{k}{\nabla}\Gamma_{ABCD} = \varkappa^{A}\varkappa^{B}\varkappa^{C}(\varepsilon^{ED} + \varkappa^{D}\mu^{E})\bar{\varkappa}^{\dot{F}}\Gamma_{ABCD;\,E\dot{F}},$$

ou encore, compte tenu de (C′), (11) et (5) :

$$(12)\quad -\overset{k}{\nabla}\Gamma^{(4)} = 4\varkappa^{A}\mu^{E}\bar{\varkappa}^{\dot{F}}\varkappa_{A;\,E\dot{F}}\Gamma^{(4)} = 4\sigma\Gamma^{(4)}.$$

De façon pareille on vérifie

$$-\overset{\bar{l}}{\nabla}\Gamma^{(4)} = (2\alpha - 4\Omega)\Gamma^{(4)}. \tag{13}$$

La condition d'intégrabilité des opérateurs $\overset{k}{\nabla}$, $\overset{\bar{l}}{\nabla}$ se réduit, en vertu de (4), (7) et (10), à

$$\left[\overset{k}{\nabla}, \overset{\bar{l}}{\nabla}\right] + \bar{z}\overset{\bar{l}}{\nabla} + \zeta\overset{k}{\nabla} = 0. \tag{14}$$

Par application à $\Gamma^{(4)}$ et substitution de (12), (13), on a

$$\begin{aligned} 0 &= \overset{k}{\nabla}\{(4\Omega - 2\alpha)\Gamma^{(4)}\} + \overset{\bar{l}}{\nabla}\{4z\Gamma^{(4)}\} + \bar{z}(4\Omega - 2\alpha)\Gamma^{(4)} - 4\zeta z\Gamma^{(4)} \\ &= 2\Gamma^{(4)}\left\{2\left(\overset{k}{\nabla}\Omega + \overset{\bar{l}}{\nabla}z + \Omega\bar{z} - \zeta z\right) - \left(\overset{k}{\nabla}\alpha + \bar{z}\alpha\right)\right\}. \end{aligned} \tag{15}$$

Démontrons que les membres entre parenthèses sont un multiple non nul de $\Gamma^{(4)}$. De (3), (4) et (7) il vient

$$\begin{aligned} \Gamma^{(4)} &= 2\mu^A\varkappa^B\varkappa^C\varkappa_{A;B}{}^{\dot{E}}{}_{C\dot{E}} \\ &= 2\left\{\varkappa^C\left(\mu^A\varkappa^B\varkappa_{A;B}{}^{\dot{E}}\right)_{;C\dot{E}} - \varkappa_{A;B}{}^{\dot{E}}\varkappa^C(\mu^A\varkappa^B)_{;C\dot{E}}\right\} \\ &= 2\left\{\varkappa^C(\alpha\bar{\varkappa}^{\dot{E}})_{;C\dot{E}}\right\}, \end{aligned}$$

et, compte tenu de (8) :

$$\Gamma^{(4)} = -2\left\{\overset{k}{\nabla}\alpha + \bar{z}\alpha\right\}. \tag{16}$$

D'autre part, de façon semblable :

$$\Gamma^{(4)} = \varkappa^A(\mu^B\varkappa^C + \varkappa^B\mu^C)\varkappa_{A;B}{}^{\dot{E}}{}_{C\dot{E}} = \overset{k}{\nabla}\Omega + \overset{\bar{l}}{\nabla}z + \Omega\bar{z} - \zeta z; \tag{17}$$

Par substitution de (16) et (17), la condition d'intégrabilité (15) devient

$$0 = 5(\Gamma^{(4)})^2.$$

5. Remarque. — *Les propriétés* (A), (B), *et* (A) ∪ (C) *sont invariantes par des transformations conformes* [(6), (7)].

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) J. N. Goldberg et R. K. Sachs, *A theorem on Petrov types*, London, 1961.

(2) Nos résultats ont été obtenus indépendamment par MM. A. Schild et I. Robinson, mais avec une jauge différente du repère mobile.

(3) Notations de Jordan, Ehlers et Sachs, *Akad. Wiss. Mainz, Abh. math. nat. Kl.*, n° 1, 1961.

(4) R. Penrose, *Ann. Phys.*, 10, 1960, p. 171-201.

(5) La signification géométrique des « scalaires optiques » complexes z, Ω, etc. se trouve dans (3).

(6) Pirani et Schild (*Geometrical and physical interpretation of the Weyl conformal curvature tensor*, London, 1961) l'établissent pour (B).

(7) Schouten et Ricci (*Calculus*, Berlin, 1954, p. 313) montrent l'invariance de (C).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La thermodynamique du corpuscule isolé et la description des transitions quantiques.* Note (*) de MM. **João Andrade e Silva** et **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que si l'on fait correspondre les maximums de l'entropie d'un système isolé à ses états quantifiés, ceux-ci doivent jouir de la stabilité asymptotique.

Dans une Note récente ([1]), M. Louis de Broglie a étudié les rapports qui pourraient exister entre la formule classique de Boltzmann ([2]) :

$$dQ = \nu\, dA \tag{1}$$

(où Q représente la quantité de chaleur apportée au système périodique de fréquence ν dont l'intégrale de Maupertuis a la valeur A) et l'équation de Carnot-Clausius :

$$dQ = T\, dS; \tag{2}$$

il a pu ainsi proposer une correspondance entre les grandeurs thermodynamiques T et S et les grandeurs mécaniques ν et A, correspondance qui se traduit par les formules

$$S = k\frac{A}{h}, \quad h\nu = kT, \tag{3}$$

k et h étant respectivement la constante de Boltzmann et celle de Planck. L'introduction de l'hypothèse physique de l'existence d'un thermostat caché — hypothèse supposée valable dans le domaine de la Microphysique — a permis d'interpréter ces formules qui constitueraient ainsi les fondements d'une Thermodynamique du corpuscule « isolé ». En plus, il résulte de la première des formules (3) que l'entropie et l'action doivent être stationnaires simultanément, ce qui a suggéré à M. de Broglie un rapprochement entre le principe de moindre action et celui de Carnot.

Nous voudrions tout d'abord remarquer à ce sujet que les formules (1) et (2) supposent la réversibilité des phénomènes envisagés; ainsi, les conclusions qu'on peut en tirer sur les liens qui unissent l'entropie et l'action doivent à notre avis se limiter aux états d'équilibre ou aux transformations constituées par des chaînes continues de tels états. Cela s'accorde bien avec la récurrence des mouvements décrits par la Mécanique hamiltonienne ([3]), laquelle comprend la formule (1).

Soit maintenant un schéma théorique dans lequel les états stationnaires d'un système quantifié seraient reliés d'une façon ou d'une autre à une suite discrète de valeurs de l'action (des exemples étant fournis par l'ancienne théorie des quanta ou par la théorie de la double solution). Les états quantiques devant être regardés comme des états d'équilibre

thermodynamique, la première des formules (3) nous donne alors une suite discontinue de valeurs de l'entropie correspondant à ces états.

Regardons alors le système quantifié d'un point de vue purement thermodynamique et relions entre eux les états quantiques par une suite continue d'états intermédiaires de façon à pouvoir attribuer à l'entropie sa propriété classique de continuité. Il va de soi que l'idée d'accorder une existence physique aux états non quantiques contredit l'hypothèse habituelle en théorie des quanta mais est conforme aux travaux que nous avons menés avec MM. Fer et Leruste ([4]). Afin de rendre compte du fait que les états quantiques sont les seuls à avoir été jusqu'ici observés, nous supposerons qu'ils jouissent de la « stabilité thermodynamique », se distinguant ainsi des autres états que nous qualifierons désormais de transitoires. Mais cela revient à dire que l'entropie doit passer par un maximum relatif sur les états quantiques (et qu'elle ne possède pas d'autres maximums) car, dans ces conditions, la stabilité thermodynamique résulte directement du principe de Carnot.

En effet, si le système se trouve porté par quelque force extérieure en l'un des états transitoires, il tendra spontanément à rejoindre un état d'entropie maximale, c'est-à-dire un état quantique. En particulier, un état quantique résistera aux petites perturbations : il sera, en quelque sorte, protégé par un « fossé d'entropie » qui fera revenir le système dans le même état quantique si on l'en écarte suffisamment peu. Cependant une perturbation plus forte peut porter le système vers un état transitoire à partir duquel il évoluera irréversiblement ([5]), non plus pour revenir à son état initial mais vers un nouvel état quantique; une telle évolution, qu'on peut concevoir très rapide, représentera pour nous une transition quantique.

Les équations de la Dynamique hamiltonienne qui décrivent les mouvements quantifiés ne pourront pas suivre la Thermodynamique sur le terrain nouveau des états transitoires. On devra leur substituer de nouvelles équations du mouvement (non hamiltoniennes puisque susceptibles de décrire des phénomènes irréversibles) qui devront, dans les états quantiques, s'identifier aux équations habituelles. Vu que la donnée d'un état quantique ne définit pas un mouvement unique, mais toute une classe de mouvements (que nous désignerons par Q) il s'ensuit que tous les mouvements de la classe Q devront être solutions des nouvelles équations aussi bien que des anciennes.

D'autre part, nous disions plus haut que le principe de Carnot appliqué à notre image des états transitoires exige que, si le système physique s'écarte suffisamment peu d'un état quantique, il y revienne de lui-même Exprimée en langage dynamique cette condition veut dire ceci : si, le système étant animé d'un mouvement de la classe Q, une force perturbatrice quelconque suffisamment faible et agissant pendant une durée limitée le porte à un nouvel état de mouvement, celui-ci devra tendre

au cours du temps à se rapprocher d'un mouvement de la classe Q ([6]). On peut dire cela encore autrement : lorsque la force perturbatrice aura cessé son effet, le système redevenu libre sera lâché avec des conditions initiales en général incompatibles avec un mouvement de la classe Q; mais notre traduction dynamique du principe de Carnot signifie alors qu'il existe un domaine continu de conditions initiales tel que, des conditions initiales quelconques étant choisies dans ce domaine, le mouvement du système *tende* vers un mouvement de la classe Q ou, tout simplement, que la classe Q est *asymptotiquement stable*.

Ainsi donc ayant fait correspondre aux maximums relatifs de l'entropie d'un système mécanique isolé l'ensemble de ses états quantiques nous avons pu préciser le type de Mécanique non hamiltonienne qui doit gouverner le comportement des états transitoires. Or nous avons déjà été amenés avec MM. Fer et Leruste ([4]) et à partir d'une analyse des processus transitoires où la Thermodynamique ne jouait aucun rôle apparent, à regarder les états quantiques comme étant asymptotiquement stables. Remarquons d'ailleurs que nous avions rattaché les régimes transitoires à des échanges d'énergie par l'intermédiaire d'un « milieu totalement diffusant » qui correspond au thermostat caché de MM. Terletsky ([7]) et de Broglie. Voyant d'étroits rapports entre les travaux de ces auteurs et les recherches sur les Mécaniques non hamiltoniennes auxquelles nous participons, nous espérons que la Thermodynamique des processus irréversibles pourra contribuer à préciser la forme de la dynamique des états transitoires.

(*) Séance du 13 juin 1962.

([1]) L. DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1078.

([2]) L. BRILLOUIN, *Les tenseurs en Mécanique et en Élasticité*, Masson, Paris, 1938; F. FER, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

([3]) G. D. BIRKHOFF, *Dynamical Systems*, Amer. Math. Soc., New-York, 1927.

([4]) J. ANDRADE E SILVA, F. FER, P. LERUSTE et G. LOCHAK, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2305, 2482 et 2662; *Cahiers de Physique*, 129, 1961, p. 209 et 137, 1962, p. 1.

([5]) L'irréversibilité de cette évolution ne contredit nullement la micro-réversibilité telle que l'exprime, par exemple, la symétrie des coefficients d'Einstein.

([6]) Ce mouvement n'a évidemment aucune raison d'être identique au mouvement dont le système était animé avant la perturbation.

([7]) J. P. TERLETSKY, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 681.

(*Institut Henri Poincaré, Paris* et *Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay*.)

ACOUSTIQUE. — *Diffraction à l'infini d'une onde lumineuse orthogonale à une onde ultrasonore plane et progressive. Calcul de l'intensité des raies.* Note (*) de MM. **Norbert Segard** et **Jean Pouliquen**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Cette théorie n'envisage que des déviations de rayons lumineux dues à des variations d'indice au sein du liquide soumis aux ultrasons et des interférences dans le plan focal entre les rayons de même angle d'émergence.

Dans une Note antérieure [1] nous avons esquissé la méthode exploitée ici. Elle améliore un procédé proposé par O. Nomoto [2] il y a quelques années.

Nous admettons que sous l'influence de l'onde ultrasonore plane et progressive se propageant selon OX, l'indice de réfraction n du milieu est représenté par

$$n = n_0 + \Delta n \cos\left(\omega t - \frac{2\pi X}{\Lambda}\right)$$

avec

n_0, indice moyen;

Δn, amplitude de variation de l'indice;

Λ, longueur d'onde des ultrasons dans le liquide;

ω, pulsation de l'onde ultrasonore.

Les lois de Descartes nous permettent d'établir l'équation différentielle d'un rayon lumineux rapportée à un référentiel mobile attaché à l'onde ultrasonore

$$\frac{2\pi}{\Lambda}\sqrt{\frac{\Delta n}{n_0}}\,dz = \frac{du}{\sqrt{(1-u^2)(1-k^2u^2)}},$$

en posant

$$X = Vt + x,$$

avec V, vitesse des ultrasons dans le liquide;

$$u = \frac{\sin\dfrac{\pi x}{\Lambda}}{\sin\dfrac{\pi x_0}{\Lambda}},$$

$$k = \sin\frac{\pi x_0}{\Lambda},$$

où x_0 désigne l'abscisse d'entrée du rayon;

z, largeur du front de l'onde ultrasonore.

Par intégration cette équation donne

$$\sin\frac{\pi x}{\Lambda} = k\,\mathrm{sn}\,(K + \xi), \tag{1}$$

en posant

$$\xi = \frac{2\pi}{\Lambda}\sqrt{\frac{\Delta n}{n_0}}\, z$$

et K intégrale elliptique complète de 1re espèce.

L'équation (1) permet de tracer la marche des rayons lumineux dans le bain soumis aux ultrasons comme l'a fait déjà R. Lucas [3]. Elle montre aussi la périodicité de la valeur des angles d'émergence qui se retrouve identique tous les Λ.

Le système semble se comporter comme un réseau et dans une tranche liquide de hauteur $(-\Lambda/2 < x < \Lambda/2)$ la position de l'émergence des rayons qui, dans le plan focal d'une lentille, formeront le spectre d'ordre p, est donnée par l'équation

$$(2)\qquad 4qk^4\,\mathrm{sn}^2\xi - (4q + p^2)\,k^2\,\mathrm{sn}^2\xi + p^2 = 0,$$

où

$$q = \Delta n . n_0 \frac{\Lambda^2}{\lambda^2} \qquad (\lambda, \text{ longueur d'onde de la lumière}).$$

Puisque $0 < k^2 < 1$ l'équation (2), pour p donné, admet deux solutions distinctes x' et x'', auxquelles correspondent deux rayons lumineux d'intensité I_1 et I_2. Le système optique est donc, en fait, comparable à deux réseaux gravés de même pas Λ décalés l'un par rapport à l'autre de la quantité variable $l = x' - x''$.

$$(3)\qquad I_{\text{résultant}} = I_1 + I_2 + \sqrt{I_1 I_2}\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda},$$

avec δ/λ différence de marche des rayons interférant, exprimée en fraction de longueur d'onde.

Aux solutions x' et x'' correspondent les valeurs particulières x'_0 et x''_0 de l'incidence, et l'inverse de la pente de la fonction $p = f(x_0)$ en ces points donne les valeurs de I_1 et I_2 puisque la densité du faisceau incident est uniforme.

La différence de chemin optique acquise dans le liquide entre ces deux rayons est donnée en longueur d'onde λ par

$$\frac{-2\Delta n z}{\lambda}\left(\cos^2\frac{\pi x'_0}{\Lambda} - \cos^2\frac{\pi x''_0}{\Lambda}\right) + \frac{2\Lambda\sqrt{\Delta n . n_0}}{\pi\lambda}\left[\mathrm{E}\left(k', \frac{\pi}{2}\right) - \mathrm{E}\left(k'', \frac{\pi}{2}\right) - \mathrm{E}(k', \varphi') + \mathrm{E}(k'', \varphi'')\right],$$

où

$$k' = \sin\frac{\pi x'_0}{\Lambda}, \qquad \varphi' = \arcsin\frac{\sin\frac{\pi x'}{\Lambda}}{\sin\frac{\pi x'_0}{\Lambda}}$$

et $\mathrm{E}(k, \varphi)$, intégrale elliptique de 2e espèce de paramètre k et d'angle φ.

La notation (″) est identique mais concerne le second rayon.

La différence de marche acquise dans l'air se calcule directement et vaut lp/Λ.

L'exploitation de ces calculs théoriques est fastidieuse et longue si l'on n'utilise pas le calcul par ordinateur électronique.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 327.

(2) *Bull. de Kobayashi*, n° 1, mars 1951.

(3) R. LUCAS et P. BIQUARD, *J. Phys. Rad.*, 3, 1932, p. 464.

(*Faculté libre des Sciences de Lille et Institut Supérieur d'Électronique du Nord, I. S. E. N.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques de l'alliage* Cr-Pt *à* 30,0 % at. *de chrome*. Note (*) de M. **André J. P. Meyer** et Mme **Régine Asfeld**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Les alliages Cr-Pt dont la teneur en chrome se situe entre 21 et 49 % at. sont connus comme ferromagnétiques [(1), (2)]. Dans cet intervalle de concentrations, les points de Curie croissent depuis la température ambiante jusqu'à environ 900°C, tandis que les aimantations mesurées dans des champs de 4 000 Oe passent par un maximum à 30 % at. de chrome et diffèrent dans les états ordonné et désordonné des alliages; ceux-ci, cristallisant dans le système cube à faces centrées jusqu'à 62 % at. de chrome (3), présentent en effet une surstructure cubique non précisée aux concentrations supérieures à 20 % at. de chrome. Les alliages trempés d'au-dessus de 1200°C conservent la structure désordonnée.

Nous rapportons les résultats de nos mesures sur un alliage à 30,0 % at. de chrome préparé à partir de chrome à 99,9 %, et de platine à 99,98 % de pureté. L'état désordonné est obtenu par trempe dans l'eau à partir de 1400°C et l'état ordonné par recuit de 15 h à 950°C.

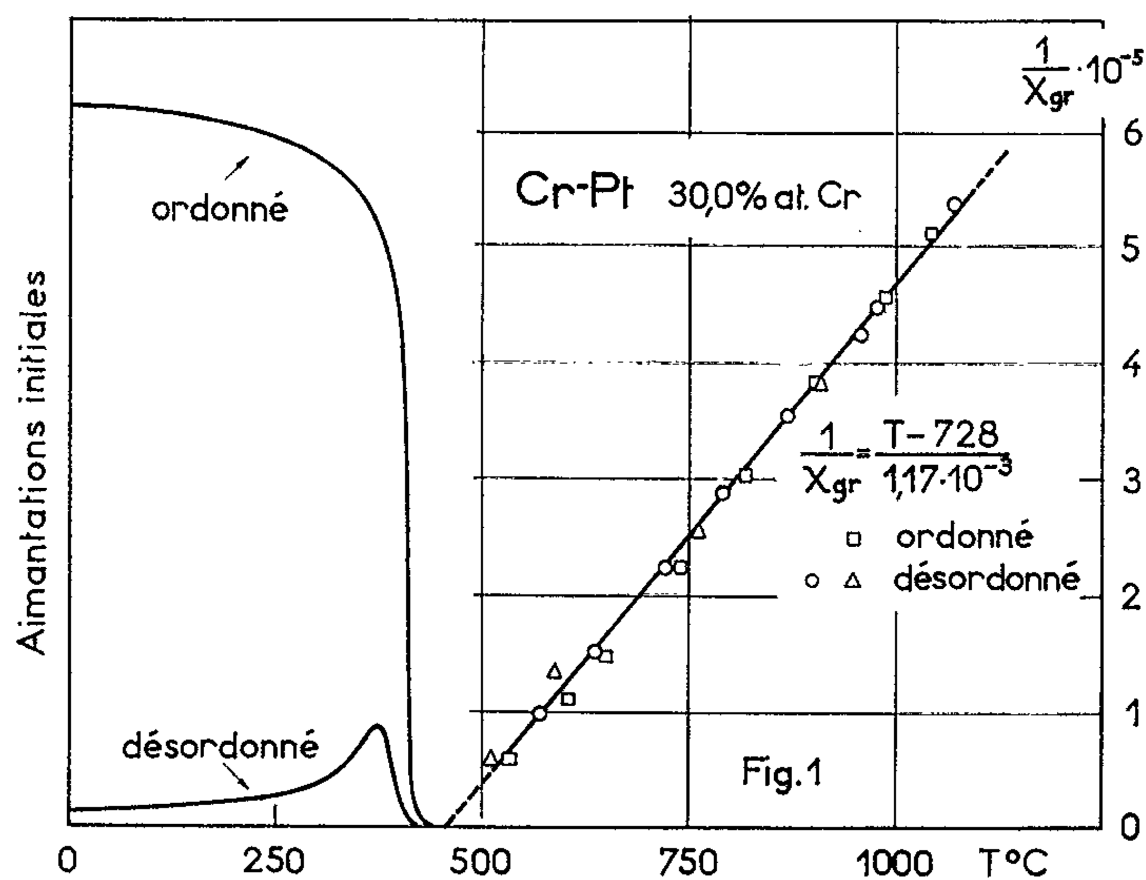
L'analyse thermomagnétique d'un alliage ordonné effectuée dans un champ de 300 Oe (*fig.* 1) montre une variation de l'aimantation en fonction de la température caractéristique d'un ferromagnétisme, avec un point de Curie à 414°C. Par contre, l'alliage désordonné possède dans les mêmes conditions de mesure une aimantation bien plus faible et qui, croissant avec la température, passe par un maximum à 374°C et disparaît à 405°C.

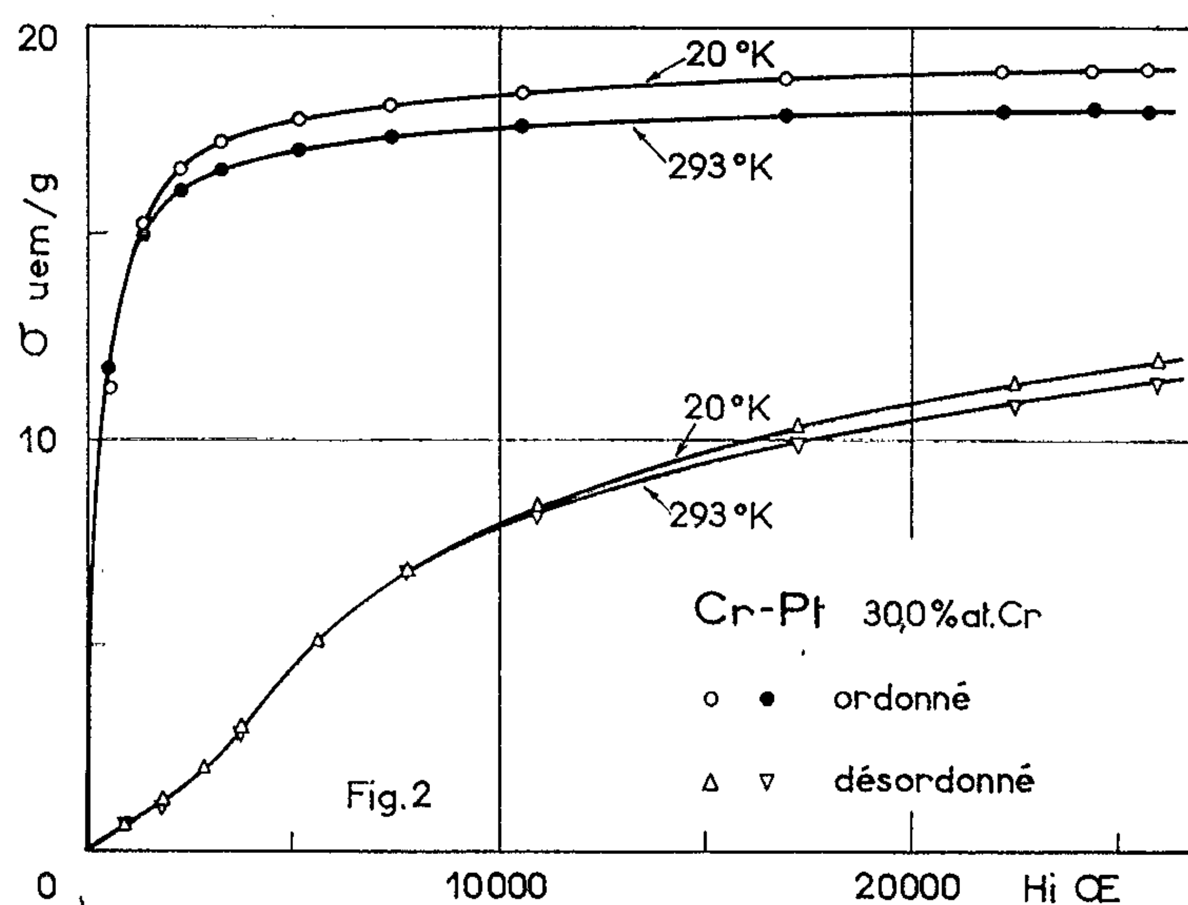
Les aimantations ont été mesurées en fonction du champ à 293 et 20°K (*fig.* 2). L'alliage ordonné présente à ces deux températures la variation usuelle de l'aimantation, permettant de définir une aimantation spontanée. L'approche à la saturation peut être représentée au-dessus de 17 000 Oe par la loi habituelle $\sigma = \sigma_s(1 - b/H^2)$. A 20°K on a, avec $b = 6{,}0.10^7$, $\sigma_s = 19{,}1$ u. e. m. C. G. S./g d'où un moment à saturation de 0,52 μ_B par atome. A 293 et 20°K l'aimantation rémanente de l'ellipsoïde étudié est de $\sigma_r \simeq 3{,}8$ et à 293°K le champ coercitif H_c est de 180 Oe.

La variation de l'aimantation en fonction du champ de l'alliage à l'état désordonné est bien différente. A 293 et à 20°K l'aimantation croît d'abord linéairement jusque vers 3 000 Oe, puis plus rapidement pour ne tendre ensuite que très lentement vers une saturation. Les courbes $\sigma = f(H)$ ne permettent pas de reconnaître l'existence d'une aimantation spontanée, ni la loi d'approche à la saturation. Il semble que l'aimantation à saturation de la phase ordonnée pourraît constituer dans des champs très élevés une limite supérieure pour la saturation de la phase désordonnée. Enfin on note l'existence, après aimantation dans 27 000 Oe, d'une aiman-

tation rémanente faible de l'ellipsoïde : à 20°K, $\sigma_r \simeq 0{,}6$ et à 293°K, $\sigma_r \simeq 0{,}4$ avec $H_c \simeq 330$ Oe.

Nous avons essayé d'observer les domaines de Weiss par la technique des suspensions colloïdales ou par effet Kerr magnétooptique. Si les deux techniques permettent de reconnaître des domaines dans l'état ordonné,





elles ne donnent cependant aucun résultat pour l'état désordonné comme on peut s'y attendre par suite de l'absence d'une aimantation spontanée.

Nous avons pu étudier les comportements paramagnétiques de l'alliage au-dessus des températures d'ordre dans ses deux états, une étude thermomagnétique préliminaire ayant prouvé que la vitesse de transformation de la phase désordonnée métastable vers la phase ordonnée ne devient importante que vers 800°C. L'examen du graphique de $1/\chi = f(T)$ de la figure 1

permet de reconnaître que les deux états ne se distinguent pas par leurs propriétés paramagnétiques qui sont caractérisées par une loi de Curie-Weiss définie par $\theta_p = 728^\circ K$ et une constante de Curie $C = 1,17.10^{-3}$ par gramme. Nous n'avons pu atteindre la température de destruction de la surstructure voisine de 1150°C à laquelle la susceptibilité ne devrait pas présenter d'anomalie marquée.

L'identité des paramètres paramagnétiques et le voisinage des températures auxquelles disparaissent les aimantations macroscopiques, semblent indiquer que les porteurs de moments et les intensités des interactions d'échange caractérisées par $n = \theta_p/C$ sont les mêmes dans les deux états de l'alliage. Le comportement à basse température de l'état ordonné est celui d'un ferromagnétique ordinaire. L'absence d'aimantation spontanée et de domaines de Weiss dans la phase désordonnée permet difficilement de considérer les propriétés observées comme étant celles d'un ferromagnétique très dur. Il nous semble que les faits expérimentaux pourraient plutôt s'interpréter comme témoignant d'un antiferromagnétisme faible, caractérisé par une susceptibilité initiale importante et un champ seuil de rotation des porteurs de moments voisin de 3 000 Oe.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) E. Friederich, *Z. techn. Phys.*, 13, 1932, p. 59.

(2) E. Friederich et A. Kussmann, *Phys. Z.*, 36, 1935, p. 185.

(3) E. Raub et W. Mahler, *Z. Metallkunde*, 46, 1955, p. 210.

(*Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Nouvelle méthode de mesure des variations de la densité électronique d'un plasma en fonction du temps.* Note (*) de M. **Roger der Agobian**, transmise par M. Francis Perrin.

On sait [1] que la création d'un plasma à l'intérieur d'une cavité hyperfréquences produit un désaccord Δf proportionnel dans certaines limites à la densité électronique n. L'utilisation d'un discriminateur hyperfréquences [2] nous a permis d'obtenir un signal d'amplitude proportionnelle à Δf donc, à n et, par suite, d'effectuer l'enregistrement de $n(t)$ sur une décharge unique.

Le montage expérimental est représenté sur la figure 1. Une onde incidente ($f_0 = 9\,000$ MHz) produite par le klystron K est injectée dans le bras H (n° 3) du T magique T_2 et se divise en deux parties égales suivant les bras 1 et 2 de T_2. Le bras 1 est un tronçon de guide en court-circuit de longueur $\lambda_g/8$ (à un multiple de $\lambda_g/2$ près).

Le bras 2 de longueur $N\lambda_g/2$ (N entier) se termine sur la cavité C contenant le plasma qui est couplée au guide par un iris convenable; cette cavité oscille suivant le mode TM_{020}. Le klystron est accordé sur la même fréquence que la cavité en l'absence de plasma de sorte que les signaux réfléchis par la cavité (équivalente à l'accord à une conductance pure) et par le court-circuit sont déphasés de $\pi/2$ et se composent pour donner des signaux de même amplitude dans les bras 3 et 4 de T_2. Les détecteurs adaptés D_1 et D_2 placés respectivement dans le bras 4 de T_1 et le bras 4 de T_2 sont précédés d'atténuateurs At_1 et At_2 qui permettent de réaliser l'égalité des signaux détectés à l'accord; ces détecteurs sont connectés à l'entrée d'un amplificateur différentiel donnant un signal nul en l'absence de plasma. En présence de plasma la cavité est désaccordée de Δf et déphase l'onde qu'elle réfléchit de sorte que les signaux détectés par D_1 et D_2 sont inégaux, leur différence étant proportionnelle dans certaines limites à Δf, donc à $n(t)$ dans l'hypothèse où l'on néglige les collisions.

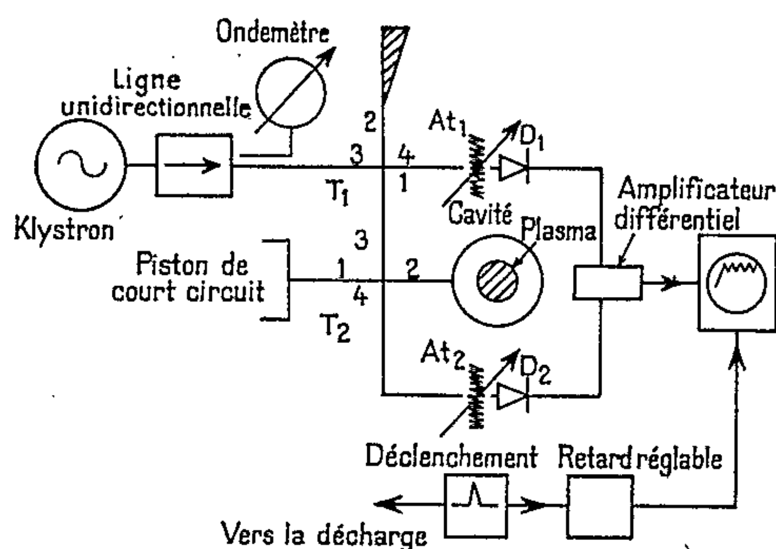


Fig. 1.

Dans cette expérience, le plasma est produit par un faisceau monocinétique d'électrons de diamètre 1 cm qui traverse axialement la cavité cylindrique contenant du deutérium à une pression de 10^{-3} à 10^{-4} tor [3]; l'interaction faisceau-plasma donne naissance à des oscillations qui entraînent des variations de la densité électronique en fonction du temps. Sur la figure 2 on peut observer des oscillations d'amplitude notable (20 à 30 % de la densité moyenne). La pression de D_2 et le champ magnétique de guidage ont une influence marquée sur l'amplitude et le spectre de ces fluctuations.

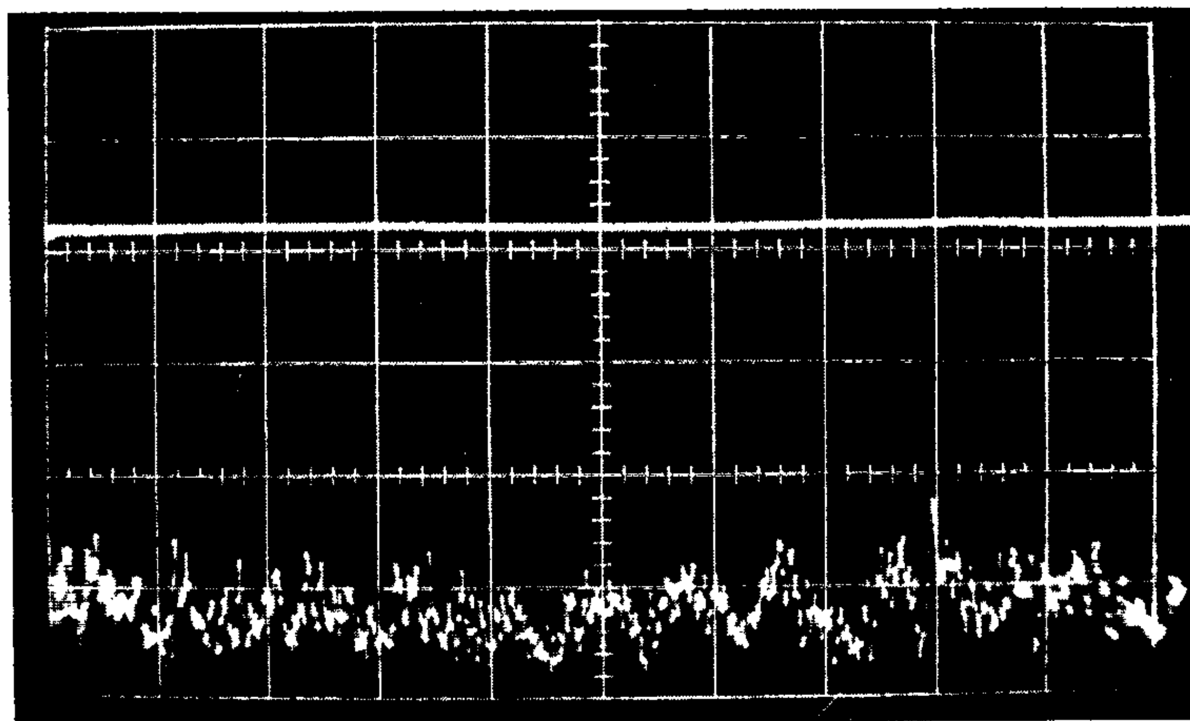


Fig. 2. — Variations de la densité électronique.
L'origine des ordonnées est définie par la ligne horizontale (absence de plasma).
Conditions expérimentales : pression : 8.10^{-4} tor; $B_z = 900$ G;
balayage horizontal : 100 μs/cm; sensibilité verticale : 2.10^8 el/cm³.

La méthode n'est limitée du côté des faibles densités que par le bruit propre des détecteurs et des amplificateurs, ceci n'est toutefois valable que moyennant une bonne stabilisation en fréquence du klystron. Du côté des densités élevées, c'est la caractéristique du discriminateur qui introduit la principale limitation. Précisons ceci par le calcul :

La matrice admittance de l'octopole équivalent au T magique, T_2 peut s'écrire [4] :

$$\|Y\| = j\frac{Y_c}{\sqrt{2}}\begin{Vmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \end{Vmatrix},$$

où Y_c désigne l'admittance caractéristique de la ligne équivalente au guide.

Les bras 3 et 4 étant adaptés, on a $Y_3 = Y_4 = Y_c$. Dans le bras 1 est insérée une admittance de fermeture $Y_1 = -jY_c$; le bras 2 terminé

sur la cavité couplée au guide fournit une admittance de fermeture Y_2 qui a pour expression au voisinage de la résonance :

$$Y_2 = \frac{1}{d_1}[d_0 + 2jx]Y_c,$$

où $x = \Delta f/f_0$ désigne le désaccord relatif de la cavité; d_0 est le décrément ordinaire de la cavité à vide et d_1 celui du circuit d'entrée de la cavité.

Dans ces conditions, le générateur étant situé dans le bras 3, on obtient aisément la puissance dans les bras 3 et 4 de T_2 :

$$P_3 = \frac{1}{2}\frac{1+(k-y)^2}{(1+k)^2+y^2}P_0,$$

$$P_4 = \frac{1}{2}\frac{1+(k+y)^2}{(1+k)^2+y^2}P_0,$$

en introduisant le facteur de couplage $k = d_1/d_0$ et en posant $y = 2x/d_0$, P_0 désigne la puissance fournie par le générateur à une charge adaptée.

Dans le cas sensiblement réalisé dans la pratique, où les détecteurs D_1 et D_2 sont quadratiques, ils recueillent des tensions proportionnelles à P_3 et P_4 de sorte qu'on obtient à la sortie de l'amplificateur différentiel un signal V_s d'amplitude proportionnelle à $P_3 - P_4$:

$$V_s = A\frac{y}{1+\left(\frac{y}{1+k}\right)^2},$$

V_s est fonction linéaire de y, donc de Δf et, par suite, de n si la condition

$$y^2 \ll (1+k)^2$$

est satisfaite.

Pour conserver la linéarité dans un domaine étendu, il faut prendre k grand (surcouplage) et se limiter à de faibles valeurs de y; ce qui conduit à choisir une cavité de faible coefficient de surtension fortement couplée au guide. Si l'on choisit $k = 5$, $Q_0 = 50$ et $f_0 = 9\,000$ MHz, V_s sera linéaire à 5 % près dans un intervalle de fréquences $\Delta f_{max} = 120$ MHz, cet intervalle peut être doublé si l'on utilise toute la région linéaire de la caractéristique du discriminateur (c'est-à-dire en accordant le klystron à la fréquence $f_0 - \Delta f_{max}$). Avec le mode TM_{020} pour $f_0 = 9\,000$ MHz et un plasma de diamètre 1 cm, on obtient une densité maximale mesurable voisine de 3.10^{11} el/cm³ qui n'est pas très inférieure à la fréquence de plasma ($F_p = 10^{12}$ el/cm³).

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) M. A. Biondi, *Rev. of Sc. Inst.*, 22, 1951, p. 500.

(2) C. G. Montgomery, *Technique of microwaves measurements*, Mac Graw Hill, 1947.

(3) C. Etievant, R. der Agobian, *Conf. on Plasma Physics and Cont. Nuc. Fusion Res.*, Salzbourg, 1961.

(4) C. G. Montgomery, R. H. Dicke et E. M. Purcell, *Principles of microwave circuits*, Mac Graw Hill, 1948.

OPTIQUE. — *Remarques sur quelques répartitions de lumière données par un laser à rubis.* Note (*) de MM. **Jean Bulabois**, **P.-Michel Duffieux** et **Jean-Ch. Viénot**, présentée par M. André Lallemand.

Les photographies de franges d'interférence et de diffraction en lumière laser suggèrent un modèle d'émission par files ou nappes de photons, dont les directions, correspondant à des modes non axiaux, séparables ou non, se dispersent autour de positions moyennes.

Les photographies ci-dessous ont été obtenues à partir d'un système à rubis dont les faces sont pratiquement des calottes sphériques (Ø = 4 mm; flèche : 0,75 λ) qui présentent une normale commune à 1 mm du centre; le grain du poli varie de $\lambda/20$ et $\lambda/40$. On travaille toujours au voisinage immédiat du seuil d'émission stimulée.

La figure 1 rappelle les clichés classiques du faisceau à la sortie du rubis. La statistique, différente de celle des pupilles optiques où la distribution des photons devient rapidement irrésoluble, correspond encore ([1]) à des répartitions énergétiques particulières, points fixes et circulaires, qui pourraient être attribuées à des files ou des nappes de photons suggérant des ensembles alignés ou lamellaires. Une hypothèse peut être avancée : les ensembles filiformes seraient engendrés par la jonction d'un grand nombre d'avalanches dispersées sur des trajectoires non nécessairement rectilignes, à la manière dont se groupent les ions lors de l'établissement des étincelles électriques ramifiées. Les nappes, visibles dans la structure annulaire (*fig.* 1) seraient liées à des modes de résonance dont les directions sont déjà fortement inclinées sur l'axe géométrique du rubis.

Dans les franges d'interférence et de diffraction produites par des fentes ou un biprisme, les photons de chaque file semblent subir, dans la direction normale aux fentes, les phénomènes de diffraction classiques des faisceaux issus de points à rayonnement divergent homogène. Ceci exclut, à notre avis, toute structure exceptionnelle en profondeur des files, chaque photon abordant la diffraction comme s'il faisait partie d'un ensemble à dispersion stochastique, ce qui n'implique aucune liaison ou arrangement particulier. Nous avons essayé d'évaluer le nombre de photons participant à une file ou à une nappe d'après leur impression photographique : ce nombre varie au moins dans le rapport de 1 à 100, la moyenne étant 10^6 environ.

Les systèmes de franges sont très différents de ceux donnés par une source unique éclairant les mêmes fentes. La répartition irrégulière de la source se retrouve dans les alignements de franges qui restent individualisés. Les hauteurs des bandes brillantes sont incompatibles avec celles annoncées ([2]), calculées en diffraction. La dispersion des bandes n'est pas non plus explicable de cette manière.

Pour le plus grand nombre de ces bandes, les franges restent en coïncidence ou ne présentent que de très petites différences de phase. D'une bande à l'autre, le décalage de la frange centrale étant le plus souvent un nombre entier et élevé de franges, on peut supposer que les files de photons correspondants appartiennent à des modes intérieurs, non axiaux, différents.

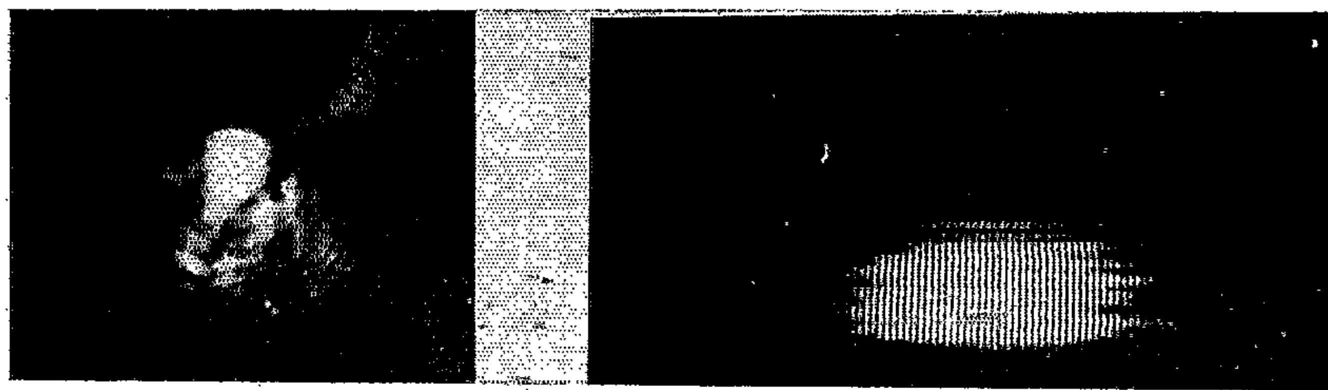


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Section du faisceau laser à 78 cm de la face de sortie du rubis, sans optique intermédiaire; filtre RG 5; densité : 2,13.

Fig. 2. — Cliché à 24 cm en arrière d'un biprisme (divergence : 19′); faisceau limité par une fente de largeur 0,48 mm, placée à 15 cm de la face de sortie du rubis; distance fente-biprisme : 21 cm.

De plus, pour certaines files, se produit une évolution de la direction de propagation, dans le temps ou dans l'espace, ce qui peut-être revient au même.

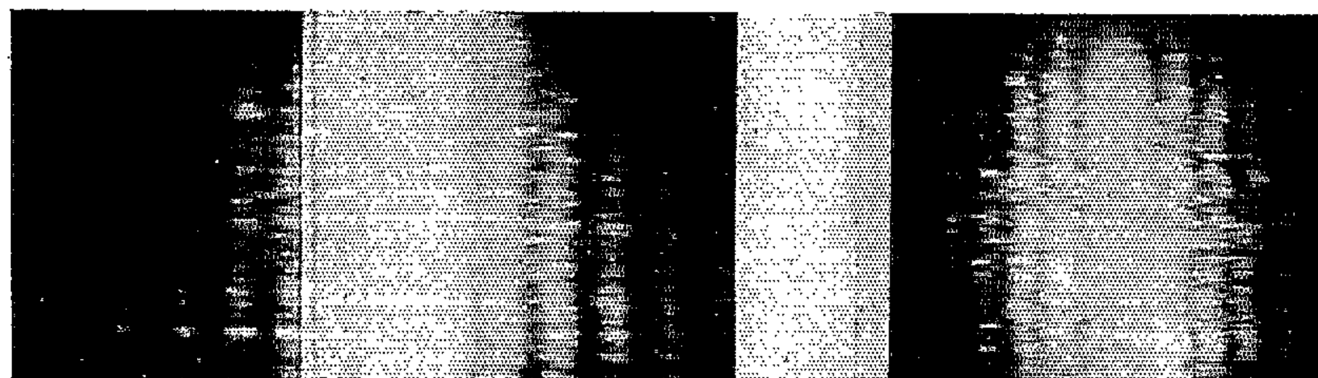


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Franges d'interférence de deux fentes de largeur $a = 50\ \mu$, distantes de $d = 1$ mm. Distance rubis-plan des fentes : $D_0 = 57$ cm; distance plan des fentes-film photographique : $D = 20$ cm.

Fig. 4. — Franges de diffraction à 21 cm en arrière d'une fente de largeur 0,3 mm, placée à 15 cm de la face de sortie du rubis.

L'obliquité de certains systèmes de franges pourrait être attribuée soit à une dispersion angulaire des modes, soit à des files entières de photons suivant une règle souvent linéaire donnant des franges régulièrement inclinées. A notre échelle d'observation, nous ne pouvons décider actuellement si ces déphasages sont liés à des variations dans l'espace ou dans le temps, la durée d'exposition des clichés étant celle de l'émission. La torsion apparemment continue de certains systèmes de franges, suggère le passage progressif des différents modes et l'on peut s'attendre à une distorsion des

phases et des fréquences. Quoi qu'il en soit, on ne saurait incriminer le processus photographique : nous avons vérifié la disposition des systèmes de franges au moyen d'une lentille cylindrique étalant le phénomène suivant deux directions orthogonales; les remarques précédentes restaient valables.

Il existerait donc, entre les files de photons, dans la pupille de sortie, des différences de directions liées : *a*. aux modes intérieurs de la cavité, c'est-à-dire aux franges de différents ordres données par le couple de faces réfléchissantes; *b*. pour chacune de ces franges, à la dispersion des directions et à ses deux causes essentielles : largeur finie des fentes et phénomènes de diffraction par réflexions intérieures multiples. Pour un observateur placé à l'intérieur de la cavité, les flux dus aux réflexions successives paraissent provenir d'une série d'images des faces terminales qui s'éloignent de l'épaisseur de la cavité à chaque réflexion : l'angle apparent diminue et la diffraction augmente.

Tout ceci confirme l'hypothèse d'une « émission par avalanches », dans laquelle on serait alors loin des cohérences calculées sur la base d'ondes régulières, entre surfaces planes, en régime permanent.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) J.-CH. VIÉNOT, N. AEBISCHER et J. BULABOIS, *Comptes rendus*, 254, 1961, p. 1596.

(2) J. I. MASTERS et G. B. PARRENT Jr, *Proc. I. R. E., corresp.*, 1962, p. 230.

(*Laboratoire d'Optique métrologique, Faculté des Sciences, Besançon.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Structure des α-bromo et α-chlorododécanoates de méthyle*. Note (*) de M. **Roger Perron** et Mme **Jeanne Périchon**, transmise par M. Jean Lecomte.

Les spectres infrarouges des α-bromo et α-chlorododécanoates de méthyle ne présentant qu'une bande de vibration de valence non déplacée du groupe carbonyle, indiquent que ces composés ne possèdent qu'un isomère de rotation. Dans l'ester α-bromé, le radical méthyle alcoylique est attiré par l'atome de brome, avec rotation du groupe méthoxy, ce qui n'a pas lieu pour l'ester α-chloré.

Les esters aliphatiques dérivés des monoacides, et ces acides eux-mêmes, présentent en majorité quatre bandes d'absorption dans la région spectrale comprise entre 7,5 et 10 μ, attribuées aux diverses vibrations de valence du groupe —C—C—O—C. Malgré le manque de précision qui existe encore aujourd'hui dans l'interprétation de ces bandes, on peut faire les remarques suivantes :

— La bande située vers 8,0 μ pour les esters, a lieu à une longueur d'onde peu variable, son intensité croissant quand la masse du radical acyle décroît, avec un déplacement vers les grandes longueurs d'onde, surtout pour le radical acétyle. Elle est déplacée, par contre, vers les petites longueurs d'onde pour les acides (7,75-7,8 μ).

— La seconde bande, proche de 8,4 μ, semble spécifique du radical méthyle alcoylique, existant toutefois aussi pour les acides en se déplaçant vers 8,48-8,5 μ.

— La troisième bande, située vers 8,5-8,6 μ, existe pour tous les radicaux acyles et alcoyles, sauf acétyle, passant à la valeur 8,7 μ chez les acides.

— La quatrième bande à 9,0 μ à une position et une intensité sensiblement constantes, expliquées par son attribution à la vibration de valence non symétrique du groupe C—C—O faite par Randall et coll. (1).

Pour les acides, cette bande a lieu à 8,9 μ.

Si l'on examine alors le spectre de l'α-bromododécanoate de méthyle dans la même région spectrale (*fig.* 1), on observe trois bandes principales à 7,9, 8,7 et 8,9 μ, assimilables aux première, troisième et quatrième bandes. La seconde bande, de faible intensité, et masquée par le massif de la fonction ester, semble s'être divisée en plusieurs bandes fines, dont la longueur d'onde la plus élevée est 8,4 μ.

De cet examen, il résulte que l'ester α-bromé semble se comporter comme un acide, au point de vue des bandes considérées.

Par ailleurs, la bande due à la vibration de valence du groupe carbonyle occupe la position normale qu'elle affecte chez les esters non halogénés. L'halogène n'ayant une influence sur cette position que s'il est situé dans la molécule près de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle [(2), (3)], il faut en conclure que ces deux atomes occupent chez l'ester α-bromé une situation opposée.

De plus, la bande à 7,4 μ résultant d'une vibration de déformation du groupement méthyle alcoylique n'est pas altérée.

Ces arguments permettent de conclure d'une part, qu'il n'existe qu'un seul isomère de rotation pour l'α-bromododécanoate de méthyle, et que

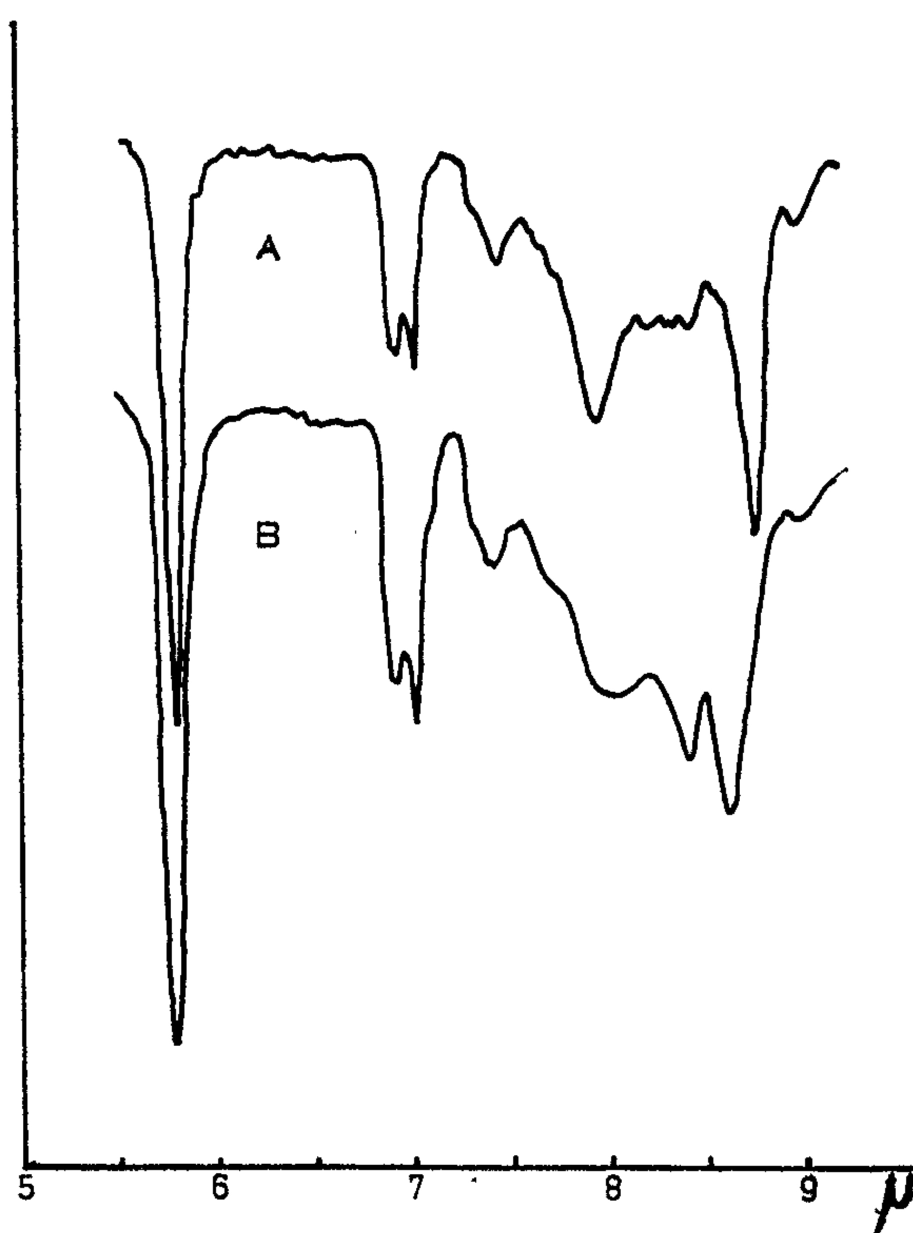


Fig. 1.

A. α-bromododécanoate de méthyle (solution CCl_4).
B. α-chlorododécanoate de méthyle (solution CCl_4).

d'autre part, le groupement méthyle alcoylique de ce composé subit une attraction par l'atome de brome par l'intermédiaire de ses atomes d'hydrogène, ceci étant rendu possible par une rotation de l'ensemble du groupement méthoxy, qui ne modifie pas la vibration de déformation à 7,4 μ (*fig.* 2).

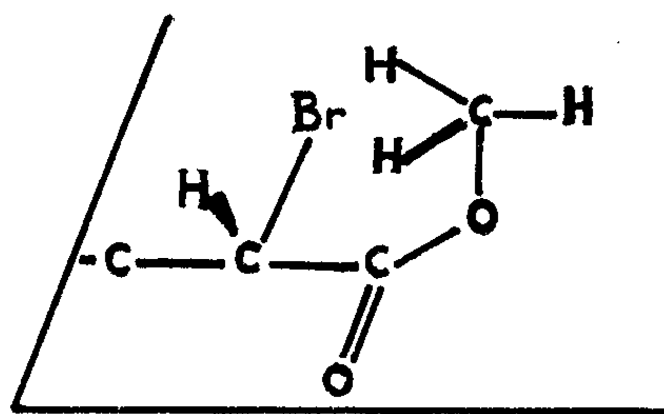


Fig. 2. — Structure de l'α-bromododécanoate de méthyle.

Le pseudo-caractère acide peut s'expliquer alors par une diminution apparente de la masse du groupement méthyle due à l'attraction par le brome.

Quant à l'α-chlorododécanoate de méthyle, le spectre enregistré ne possède pas ces anomalies, et conserve l'allure du spectre du dodécanoate de méthyle par exemple. Seule la bande à 9,0 μ est légèrement déplacée (8,93 μ), la bande de vibration de valence du groupement carbonyle occupant aussi une position normale.

Ce composé possède donc comme l'ester α-bromé un seul isomère de rotation, mais le groupement méthoxy n'a pas subi dans ce cas une rotation suffisamment sensible pour affecter les vibrations invoquées.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(¹) H. M. RANDALL, R. G. FOWLER, N. FUSON et J. R. DANGL, *Infrared Determination of Organic Structure*, D. Van Nostrand Co,. New York, 1949.

(²) M. L. JOSIEN et R. CALAS, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1641.

(³) L. J. BELLAMY et R. L. WILLIAMS, *J. Chem. Soc. London*, 1957, p. 4294.

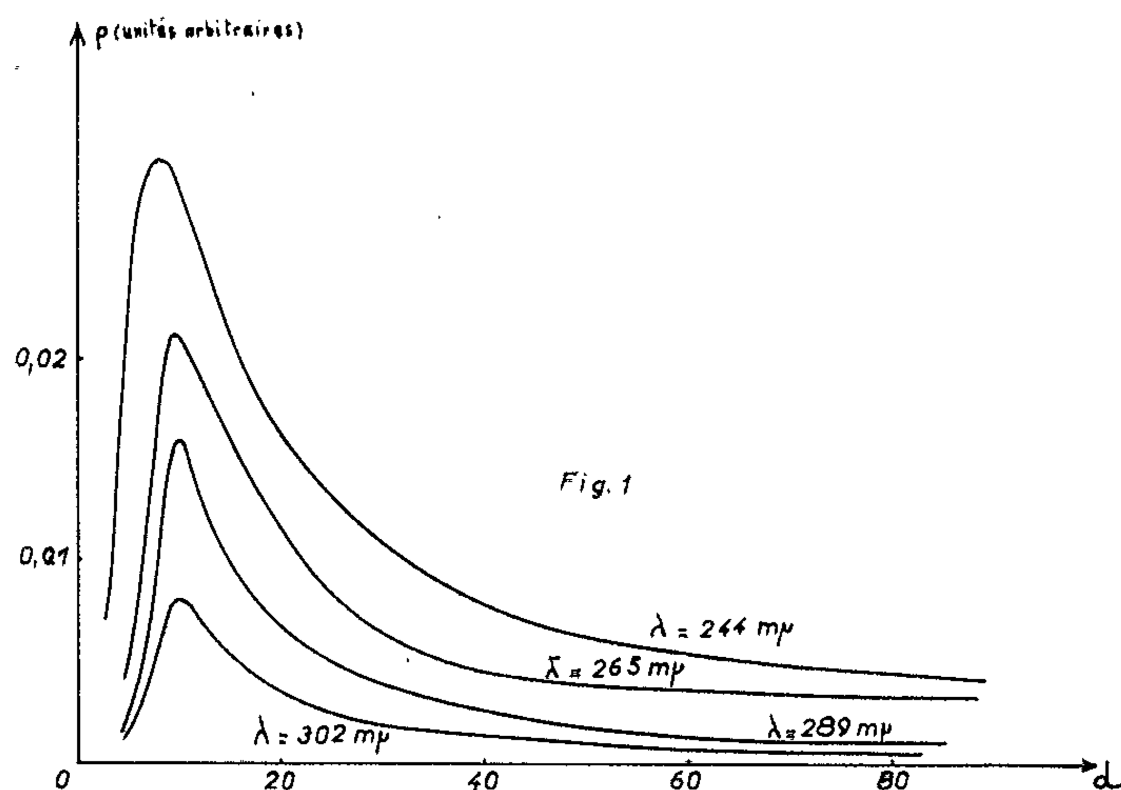
PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Rendement photoélectrique et potentiel de sortie des lames minces métalliques.* Note (*) de M. **Roger Garron**, transmise par M. Louis Néel.

Dans l'approximation des électrons monocinétiques, Meessen [1] a donné du rendement photoélectrique des lames minces métalliques l'expression :

$$\rho = \frac{\alpha}{\alpha' + \beta} p \frac{1 - \exp - (\alpha' + \beta) d}{1 - \exp - \alpha' d},$$

dans laquelle α' et α sont respectivement les coefficients d'absorption total et de photoexcitation seule; d l'épaisseur des couches; β la profondeur de sortie des photoélectrons; enfin, p désigne la probabilité pour qu'un électron soit excité avec une énergie suffisante pour qu'il puisse, en l'absence de diffusion, traverser la barrière de potentiel.

Cette relation, que vérifient bien les mesures de Thomas [2] sur le potassium, ne prévoit pas, dans la variation du rendement en fonction de l'épaisseur, le maximum que nous avons mis en évidence sur l'aluminium [3] et sur l'argent (*fig.* 1).

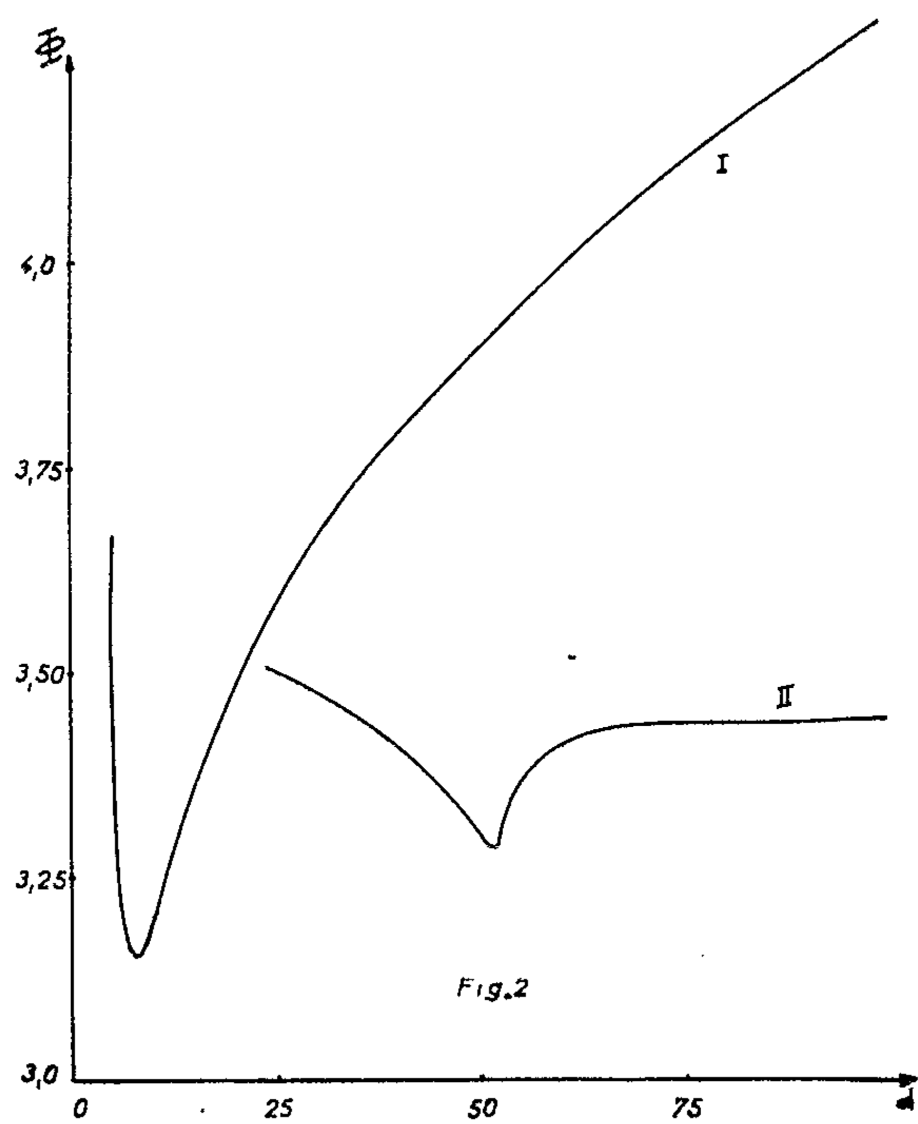


Variation du rendement photoélectrique ρ (unités arbitraires) avec l'épaisseur *d* des couches exprimées en millimicrons.

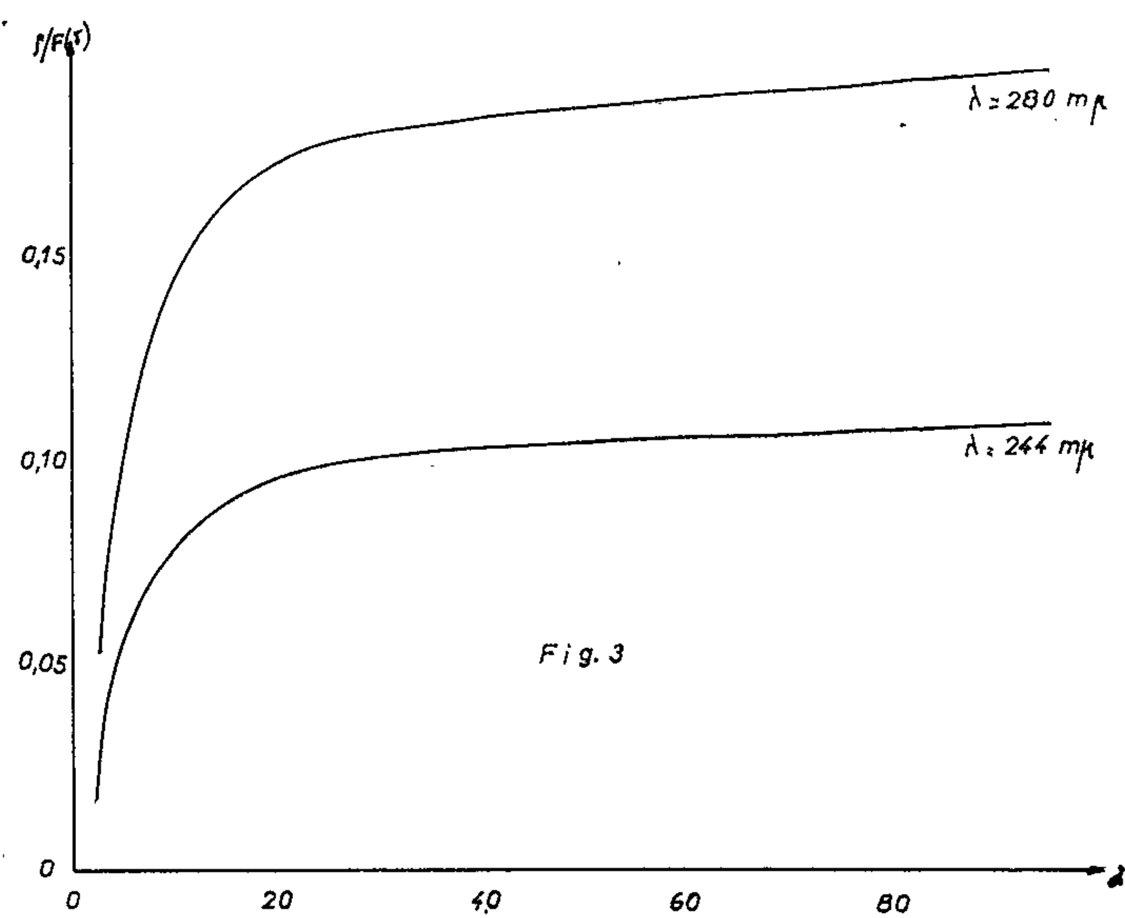
Nous avons pu lier l'existence de ce maximum à la variation du potentiel de sortie avec l'épaisseur des lames.

Pour l'aluminium et l'argent, les courbes de sensibilité spectrale nous ont permis de calculer les potentiels de sortie à partir des équations de Fowler [4] et du Bridge [5]. Dans les deux cas, comme le montre la figure 2, la variation du potentiel de sortie avec l'épaisseur est importante; de plus,

pour chacun des métaux, le minimum de potentiel et le maximum du rendement sont obtenus pour la même épaisseur. La coïncidence de ces extrémums suggère que la variation du potentiel de sortie est à l'origine du maximum du rendement.

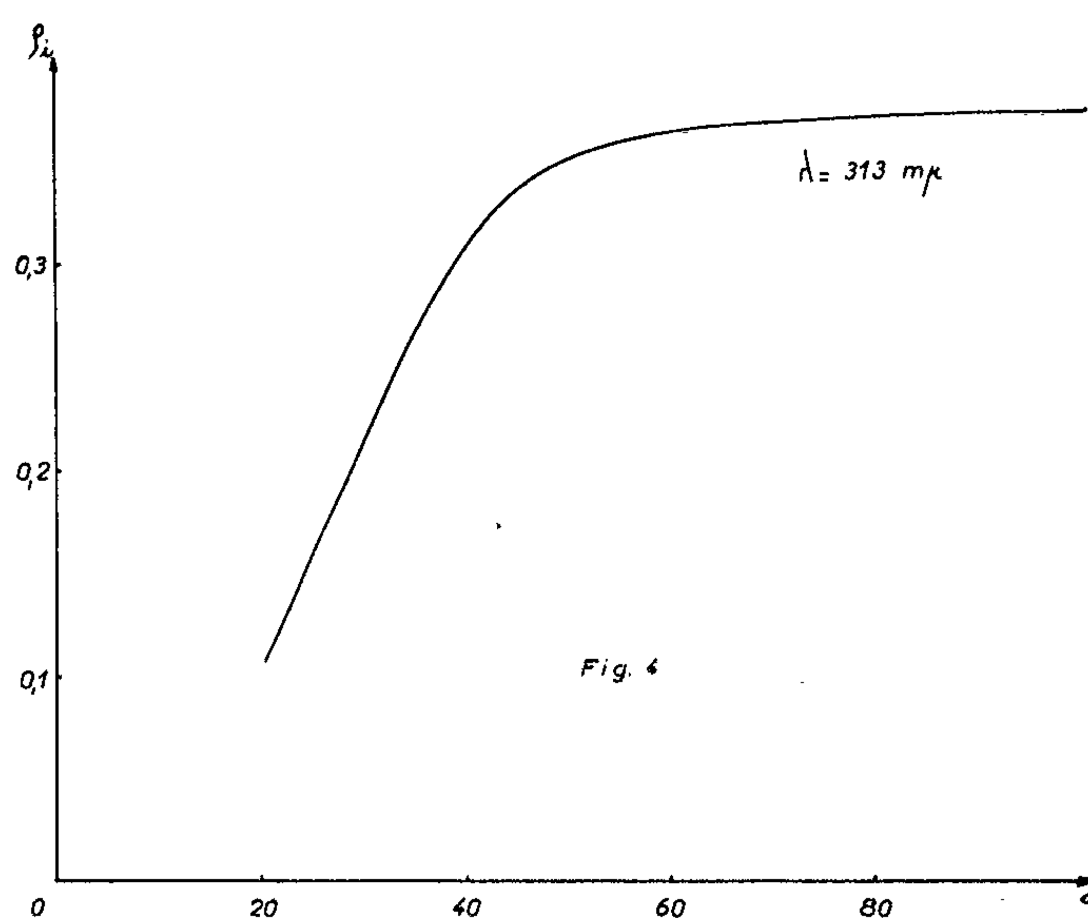


Variation du potentiel de sortie Φ
avec l'épaisseur d des couches d'argent (I) et d'aluminium (II).



Variation du rendement intrinsèque ρ_i (unités arbitraires) de l'argent
avec l'épaisseur d des lames exprimée en millimicrons.

Pour tenter de préciser quantitativement cette dépendance, nous avons explicité la probabilité p, près du seuil photoélectrique, suivant la fonction $f(\delta)$ de Fowler ([4]), dont on sait qu'elle est en bon accord avec l'expérience pour l'ensemble des métaux. Rappelons que $f(\delta)$ dépend de la fréquence ν et du potentiel de sortie Φ, le paramètre δ étant égal à $(h\nu - e\Phi)/kT$. Pour une longueur donnée, et à température constante, p ne dépend donc que de Φ.



Variation du rendement intrinsèque ρ_i (unités arbitraires) de l'aluminium avec l'épaisseur d des lames exprimée en millimicrons.

Nous introduisons le rapport $\rho_i = \rho/f(\delta)$, que nous appellerons rendement intrinsèque. Nous avons tracé, sur les figures 3 et 4, pour l'aluminium et l'argent, les variations du rendement intrinsèque en fonction de l'épaisseur des lames, pour quelques longueurs d'onde au voisinage du seuil. Ces courbes ne présentent pas de maximums et pourraient être représentées par l'équation précédemment rappelée. Ceci paraît confirmer le lien entre les variations du potentiel de sortie et les maximums des courbes de rendement.

(*) Séance du 13 juin 1962.

([1]) MEESSEN, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 308-320.
([2]) H. THOMAS, *Z. Physik*, 147, 1957, p. 395.
([3]) R. GARRON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 243.
([4]) FOWLER, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 45.
([5]) DU BRIDGE, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 108.

(*Laboratoire de Physique M. P. C., Marseille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effets galvanomagnétiques et thermomagnétiques en géométrie de Corbino avec un champ magnétique de révolution.* Note (*) de MM. **Christian Verié** et **Michel Rodot**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Dans l'expérience classique de Hall ou de Nernst, l'apparition de champs électriques est due à la présence de faces terminales de l'échantillon, perpendiculaires à la direction des forces de Lorentz-Laplace. Par contre, en géométrie de révolution, les effets Hall ou Nernst se manifestent par des courants circulaires de Corbino-Hall ([1]) ou « Corbino-Nernst »; la magnétorésistance ([2]) et la variation du pouvoir thermoélectrique ([3]) sont également très sensiblement modifiées.

Nous nous sommes proposé l'étude de deux propriétés particulières des courants de Corbino.

1° Dans cette géométrie, en présence d'un champ magnétique de révolution (ayant une composante axiale et une composante radiale), il doit apparaître un champ électrique supplémentaire, résultant d'un effet Hall produit, par une composante du champ magnétique, sur les courants de Corbino-Hall ou Corbino-Nernst créés par l'autre composante.

2° Dans le cas d'une conduite mixte, les contributions des électrons et des trous au champ électrique supplémentaire doivent être additives pour un effet galvanomagnétique et soustractives pour un effet thermomagnétique, à l'opposé des effets Hall ou Nernst classiques.

Formulation générale du problème. — Le référentiel $Ox_1x_2x_3$ est choisi de sorte que l'induction magnétique $\vec{H}$ ait deux composantes non nulles H_1 et H_3, Ox_1 désignant la direction du courant primaire, électrique ou thermique. Le cas de la géométrie de Corbino est celui de la figure 1*a* ou 1*b*.

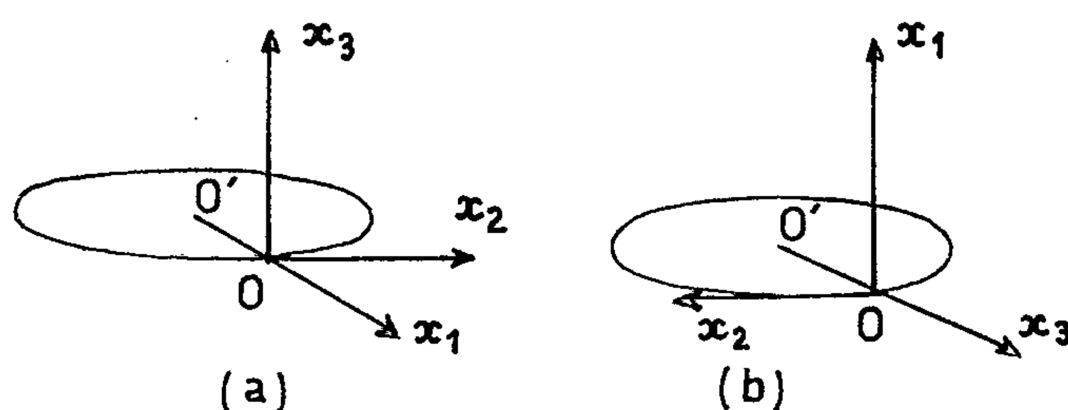


Fig. 1.

Cette structure impose, pour le champ électrique $\vec{E}$ et pour le gradient de température $\vec{G} = -\overrightarrow{\text{grad}_r}\,T$, les conditions : $E_2 = 0$, $G_2 = 0$.

Nous avons d'abord résolu l'équation de Boltzmann, dans le cas d'une conduction non-mixte. Les composantes de la densité de courant électrique $\vec{J}$ sont :

$$(1)\quad BJ_1 = [K_1(H) + M_1(H_1)]F + [K_2(H) + M_2(H_1)]\Gamma + L_1(H_3)qE_2 + M_1(H_{13})qE_3,$$

$$(2)\quad BJ_2 = -L_1(H_3)F - L_2(H_3)\Gamma + K_1(H)qE_2 + L_1(H_1)qE_3,$$

$$(3)\quad BJ_3 = M_1(H_{13})F + M_2(H_{13})\Gamma - L_1(H_1)qE_2 + [K_1(H) + M_1(H_3)]qE_3,$$

avec les notations suivantes :

$$K_k(H) = \left\langle \frac{\tau\varepsilon^{k-1}}{1+(\alpha\tau H)^2} \right\rangle;$$

$$L_k(H_l) = \left\langle \frac{\tau^2 \alpha H_l \varepsilon^{k-1}}{1+(\alpha\tau H)^2} \right\rangle; \qquad M_k(H_{lj}) = \left\langle \frac{\alpha^2 H_l H_j \tau^3 \varepsilon^{k-1}}{1+(\alpha\tau H)^2} \right\rangle;$$

$$\Gamma = \frac{G}{T}; \qquad F \equiv qE_1 - \frac{d\zeta}{dx_1} - \zeta\Gamma; \qquad \alpha \equiv \frac{q}{m^* c}, \qquad B \equiv -\frac{3\pi^2 h^3}{2q(2m^*)^{\frac{1}{2}}};$$

$$\langle X \rangle \equiv \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{3}{2}} X \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon;$$

ζ, niveau de Fermi, compté à partir du bas de la bande, positivement vers l'intérieur ; f_0, fonction de Fermi-Dirac ; ε, q, m^*, τ désignent respectivement l'énergie, la charge, la masse effective, le temps de relaxation du porteur de charge ; T est la température absolue.

Ces formules générales reposent sur les seules conventions : $\vec{H}=(H_1, 0, H_3)$, $\vec{G} = (G, 0, 0)$. Nous pouvons les utiliser dans le cas particulier des effets galvanomagnétiques en géométrie de Corbino, et en déduire des formules algébriques dans les cas limites où l'induction magnétique est très faible ou très forte.

Effets galvanomagnétiques simples. — R_H, μ_H, σ désignant la constante de Hall, la mobilité de Hall et la conductivité électrique du conducteur, nous pouvons calculer la magnétorésistance $\Delta\rho/\rho = -\Delta\sigma/\sigma$ et le champ supplémentaire E_3 dû à la présence des deux composantes de champ magnétique : H_1 et H_3. Pour les champs faibles ($\mu_H H/c \ll 1$) :

$$E_3 = -\frac{\mu_H R_H}{c} H_1 H_3 J_1 \frac{\langle \tau \rangle \langle \tau^3 \rangle}{\langle \tau^2 \rangle^2},$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -\frac{\mu_H^2}{c^2} H_3^2 \frac{\langle \tau \rangle \langle \tau^3 \rangle}{\langle \tau^2 \rangle^2}.$$

Pour les champs forts ($\mu_H H/c \gg 1$) :

$$E_3 = -\frac{\mu_H R_H}{c} H_1 H_3 J_1 \left[\frac{\langle \tau \rangle}{\langle \tau^2 \rangle}\right]^2 \frac{\langle \tau \rangle}{\left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle},$$

$$\frac{\sigma(H)}{\sigma(0)} = \frac{c^2}{\mu_H^2 H_3^2} \left[\frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle}\right]^2 \frac{\left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle}{\langle \tau \rangle}.$$

On pourra remarquer que, dans les champs forts, $E_3/E_1 \simeq -H_1/H_3$.

En conclusion, le champ électrique E_3 a les propriétés suivantes :

— il est proportionnel au produit $H_1 H_3$;

— pour une concentration en porteurs donnée, il est proportionnel au carré de la mobilité des porteurs ;

— il dépend relativement peu des mécanismes de relaxation.

Effets galvanomagnétiques ambipolaires. — Si des électrons et des trous sont simultanément présents, la résolution des deux équations de Boltzmann

correspondant aux électrons (indice n) et aux trous (indice p) montre que le courant total de Corbino J_2 dû au champ H_3 est simplement la somme de deux contributions J_{2n} et J_{2p} données par la formule (2). J_2 s'écrit :

$$(4) \qquad J_2 = J_{2n} + J_{2p} = \left[\frac{L_{1n}(H_3)}{B_n} - \frac{L_{1p}(H_3)}{B_p}\right] |q| E_1.$$

Pour les champs faibles ($\mu_{Hn} H_3/c \ll 1$, $\mu_{Hp} H_3/c \ll 1$) :

$$J_2 = \left[-\sigma_n \frac{\mu_{Hn} H_3}{c} + \sigma_p \frac{\mu_{Hp} H_3}{c}\right] E_1.$$

Pour les champs forts ($\mu_{Hn} H_3/c \gg 1$, $\mu_{Hp} H_3/c \gg 1$) :

$$J_2 = \left[-\sigma_n \frac{c}{\mu_n H_3} + \sigma_p \frac{c}{\mu_p H_3}\right] E_1,$$

μ_n et μ_p désignent les mobilités vraies et non les mobilités de Hall. Dans la formule (4), la concentration et la mobilité de chaque type de porteurs de charge interviennent dans des termes séparés. Il est donc possible d'utiliser une mesure de J_2 en fonction de H pour déterminer indépendamment ces paramètres (*fig.* 2).

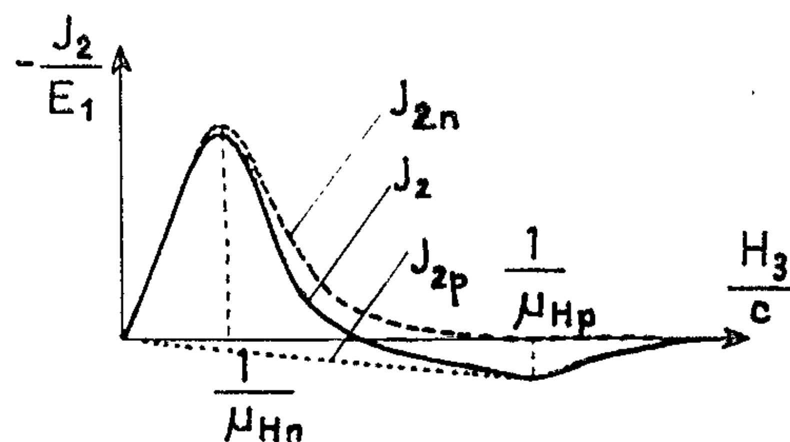


Fig. 2.

Si maintenant on applique en outre un champ H_1, les courants J_{2n} et J_{2p}, de signe contraire, donnent naissance à des champs E_3 de même sens.

Conclusions. — L'effet nouveau qui vient d'être étudié consiste en l'apparition, dans un disque de Corbino, d'un champ électrique E_3, sous l'influence d'un champ magnétique de révolution à deux composantes perpendiculaires. La vérification expérimentale de la théorie est en cours. Cet effet peut être appliqué à des générateurs de Hall à conduction mixte.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) O. M. CORBINO, *Atti accad. nazl. Lincei*, 20, 1911, p. 342, 416, 569, 746.

(2) *Cf.* par exemple H. WEISS et H. WELKER, *Z. Physik*, 138, 1954, p. 322.

(3) T. C. HARMAN, *Phys. Rev.*, 118, n° 6, 1541.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude de la diffusion de l'hydrogène dansle nickel par mesure de résistivité électrique.* Note (*) de M. **André Marchand**, transmise par M. Louis Néel.

La mesure de la variation de résistance électrique du nickel trempé sous atmosphère d'hydrogène permet de déterminer l'énergie de solution de l'hydrogène dans le nickel (0,13 ± 0,01) eV. Des recuits isothermes indiquent deux stades successifs d'énergie d'activation (0,23 ± 0,04) et (0,39 ± 0,03) eV.

Il est possible de retenir par trempe l'hydrogène introduit à haute température dans le nickel. Cet hydrogène produit une augmentation $\Delta\rho$ très nette de la résistivité résiduelle mesurée à 20°K. En admettant la validité de la loi de Matthiessen, $\Delta\rho$ est proportionnel à la concentration d'hydrogène. On peut ainsi mesurer l'énergie de dissolution définie par

$$S = S_0 e^{-\frac{b_s}{kT}},$$

où

S, solubilité de l'hydrogène;

b_s, énergie de dissolution.

En portant log ($\Delta\rho$) en fonction de 1/T on trouve $b_s = 0{,}13$ eV $\pm$ 0,01 (*fig.* 1) pour une pression d'hydrogène de 1 atm. La vitesse de trempe des fils de 0,4 mm de diamètre était de 6 700°/s.

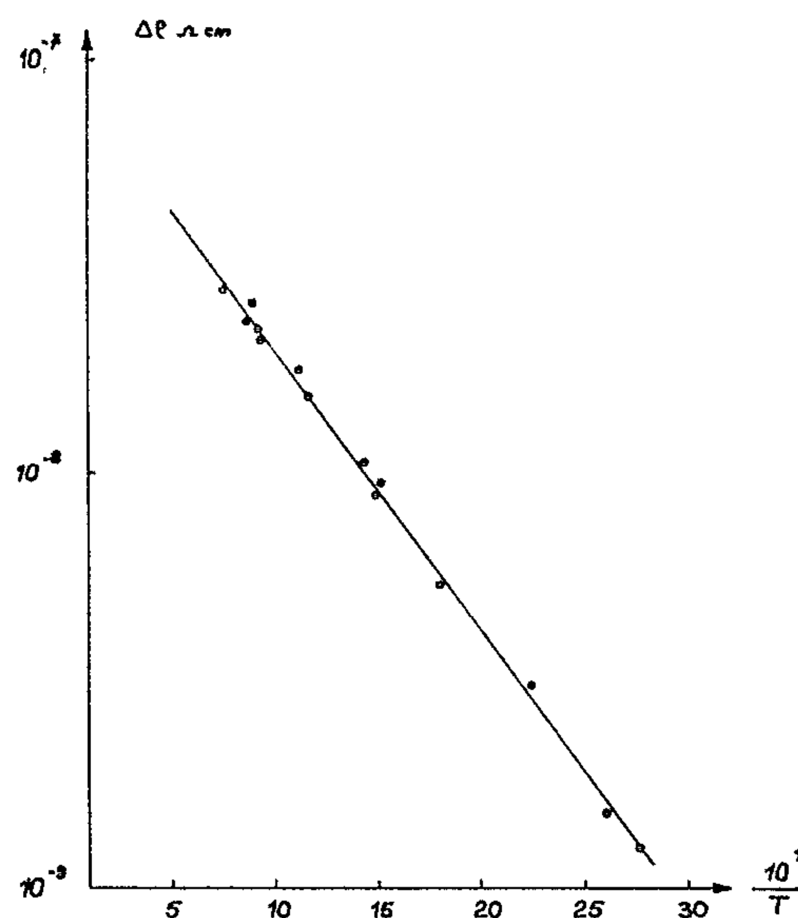


Fig. 1. — Augmentation de la résistance en fonction de la température de trempe.

En admettant la solubilité mesurée par Sieverts [1], de $5{,}01.10^{-4}$ atomique à 923°C, on en déduit une contribution à la résistivité électrique de $0{,}47.10^{-25}\,\Omega$.cm par atome d'hydrogène.

En admettant que la section efficace de diffusion soit égale à πR^2, où $R = 0,52$ Å est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène et également le rayon du site au centre du cube de la maille élémentaire, on peut calculer $\Delta\rho$ par la formule

$$\Delta\rho = \frac{mvx}{e^2 n} A,$$

avec

m, masse de l'électron libre;
e, charge de l'électron;
v, vitesse des électrons au niveau de Fermi;
n, nombre d'électrons de conduction par atome;
x, nombre d'atome d'hydrogène par atome de nickel;
$A = \pi R^2$.

Pour $x = 5.10^{-4}$, on trouve

$$\Delta\rho = 2,54.10^{-8}\,\Omega.\text{cm}.$$

La valeur expérimentale est

$$\Delta\rho = 2,5.10^{-8}\,\Omega.\text{cm}.$$

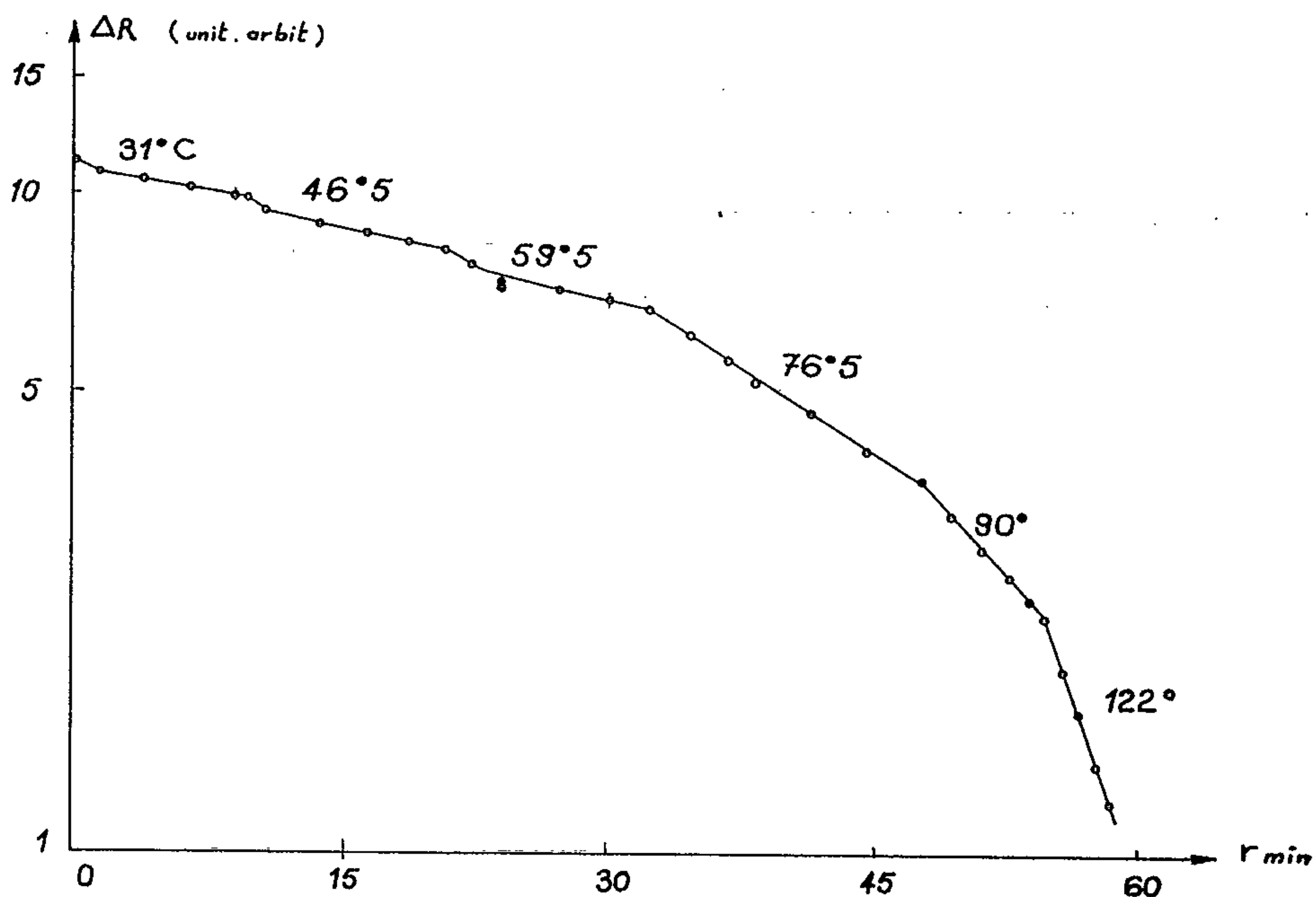


Fig. 2. — Variation de résistance du nickel trempé sous atmosphère d'hydrogene par recuits isothermes.

Cet accord excellent est certainement fortuit, mais l'ordre de grandeur est très correct.

Les fils chargés en hydrogène ont été soumis à des recuits isothermes successifs (*fig.* 2). La cinétique d'élimination de l'hydrogène est du premier ordre, mais on observe deux stades avec des énergies d'activation

respectives de 0,23 eV ± 0,04 et 0,39 eV ± 0,03. On le constate sur la figure 3 où est porté le logarithme des pentes des différents isothermes en fonction de 1/T. Si l'on imagine que l'hydrogène s'évacue par l'intermédiaire

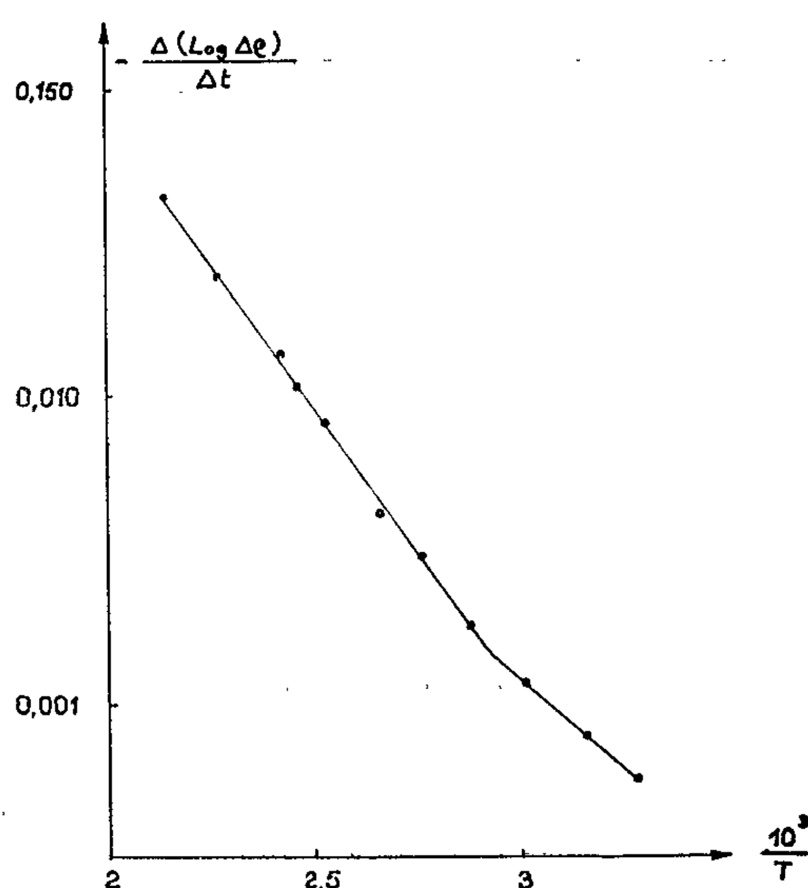


Fig. 3. — Détermination de l'énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène lors des recuits isothermes.

des dislocations, on peut penser que le premier stade correspond à la diffusion interstitielle de l'hydrogène vers les dislocations. Le deuxième stade correspondrait à la diffusion le long des dislocations où l'énergie d'activation est forcément plus grande.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) A. SIEVERTS, *Z. Metallkunde*, 21, 1929, p. 37.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Section de Physique du Solide.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination systématique des paramètres des résonances de transmission des neutrons par divers noyaux.* Note (*) de M. CHARLES CORGE, Mme GENEVIÈVE BIANCHI, MM. VINH-DINH HUYNH, JEAN JULIEN, JOSEPH MORGENSTERN et FRANCIS NETTER, transmise par par M. Francis Perrin.

On détermine par traitement sur l'ordinateur I. B. M. 7090 les paramètres des résonances de transmission du platine. Des résultats préliminaires sont donnés pour le molybdène.

Le traitement automatique de bout en bout sur ordinateur I.B.M. 7090 ([1]) des données résultant des mesures de transmission de neutrons faites par la méthode du temps-de-vol ([2]), à l'accélérateur linéaire de Saclay, permet l'investigation de zones relativement étendues des énergies de neutrons, correspondant à plusieurs dizaines de résonances à analyser.

TABLEAU I.

Platine.

Énergie. (eV).	Isotope.	J.	Γ (meV).	σ_0 (barns).	Γ_n (meV).	Γ_γ (meV).	Γ_n^0 (meV).	
111,7.....	195	1	146	2 080	17	129	1,57	
119,6.....	195	1	235	8 707	125	110	11,4	
138,8.....	195	1	118	7 466	62	56	5,3	
149,1.....	195	1	287	8 388	183	104	15	
153,3.....	–	–	–	–	–	–	–	Probablement un doublet
187,8.....	195	1	155	1 547	23	132	1,7	
203,7.....	195	1	179	1 050	20	159	1,4	
		0	179	1 050	60	119	4,2	
221,2.....	195	1	186	1 728	36	150	2,4	
255,7.....	195	1	160	2 471	52	108	3,3	
260,5.....	195	1	366	835	41	325	–	
		0 (*)	366	835 (*)	122 (*)	244 (*)	7,6 (*)	
	198	1/2 (*)	366	3 908 (*)	143 (*)	223 (*)	8,8 (*)	
	196	1/2	366	1 107	40	326	–	
	194	1/2	366	858	31	335	–	
278,5.....	–	–	–	–	–	–	–	$ag\Gamma_n = 2,7$ meV
284,2.....	195	1	187	2 353	64	123	3,8	
301,7.....	195	1	614	1 811	172	442	9,9	Probablement un doublet
307,8.....	195 (*)	0 (*)	285	1 374 (*)	185 (*)	100 (*)	10,6 (*)	
		1	285	1 374	62	223	–	
	198	1/2	285	6 430	216	69	–	
	196	1/2	285	1 822	61	224	–	
	194	1/2	285	1 412	47	241	–	

(*) Ce choix conduit aux valeurs les plus probables. L'attribution isotopique 195 et la valeur du spin J = 1 résultent de mesures antérieures (*J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 423).

Les mesures effectuées sur le platine, avec une résolution de 3,5 mμs/m, ont conduit à une série de résultats résumés dans le tableau I qui regroupe les paramètres de la formule de Breit-Wigner à un niveau sous réserve

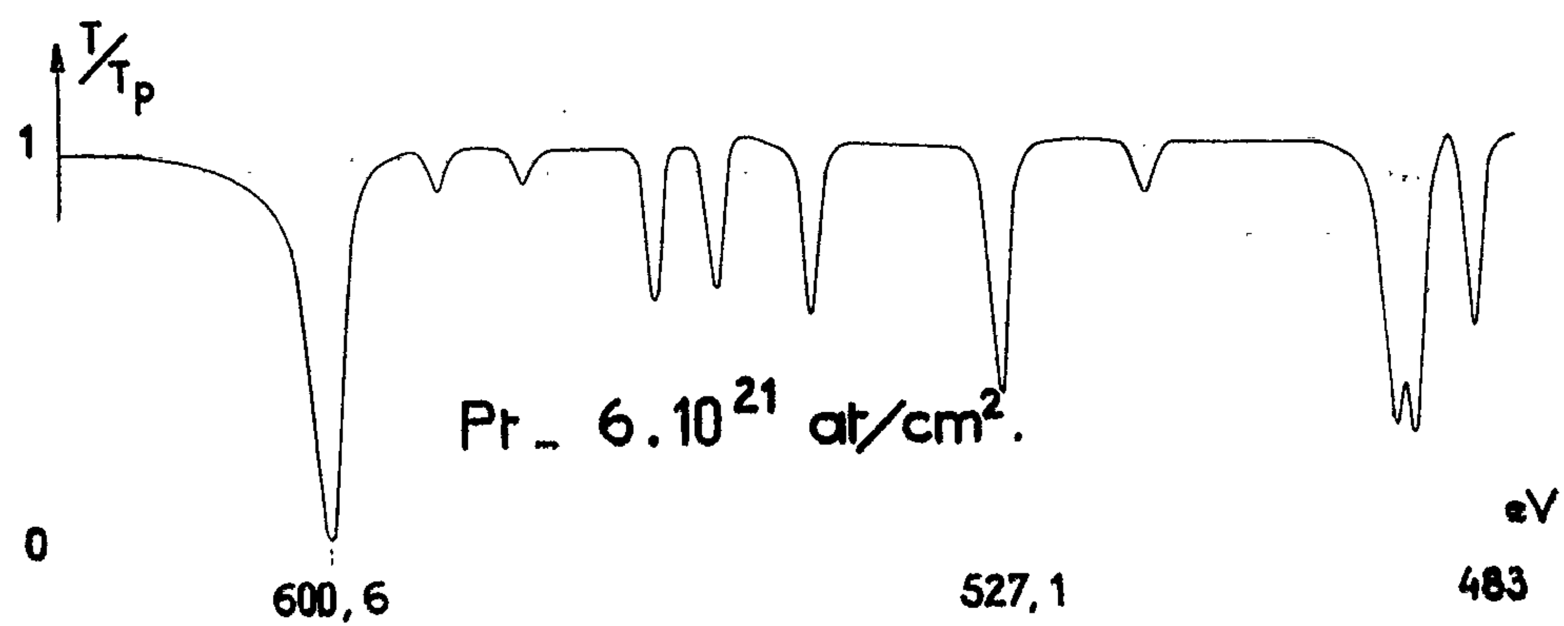


Fig. 1. — Transmission d'un échantillon de platine, corrigée de l'effet de la diffusion potentielle.

des observations portées dans la dernière colonne. Lorsque l'attribution isotopique est incertaine, c'est le produit $a\Gamma_n$, a étant l'abondance isoto-

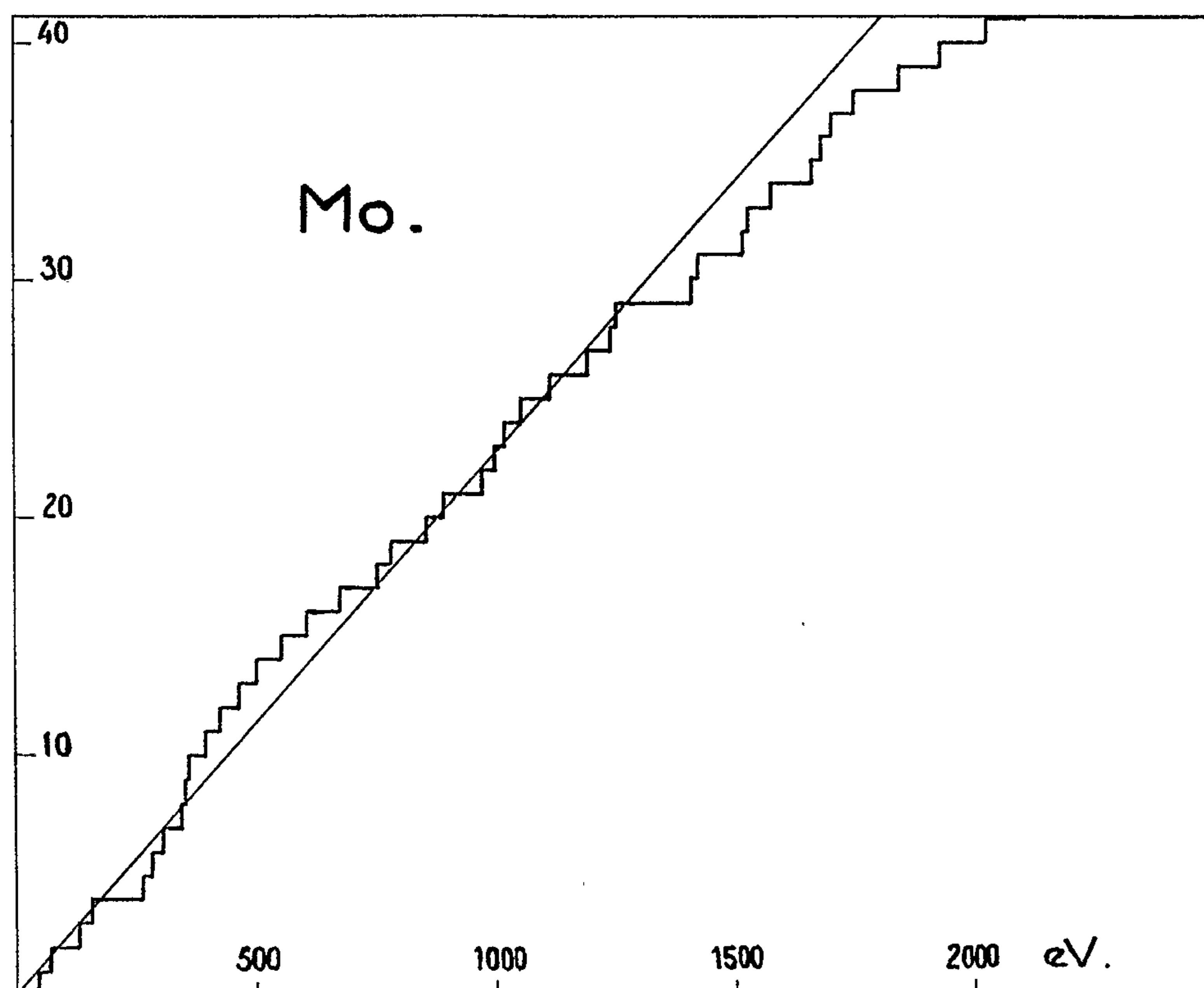


Fig. 2. — Nombre de niveaux de résonance en fonction de l'énergie de résonance, pour le molybdène. On constate qu'on n'omet pas de niveaux en nombre notable au-dessous de 1200 eV.

pique dans le mélange naturel, et non Γ_n qui est déterminé. Lorsque la considération des poids statistiques $g = 1/4$ ou $3/4$, correspondant aux états de spin respectifs 0 ou 1 du niveau excité du noyau composé ^{196}Pt, le permet, la valeur du spin est indiquée pour les résonances du noyau cible ^{195}Pt.

La figure 1 représente la transmission d'un des écrans de platine étudiés.

Par ailleurs, des résultats préliminaires concernant le molybdène permettent de dresser la liste des énergies de résonances mises en évidence en dessous de 2 200 eV : 265, 285, 309, 345, 357, 362, 395, 427, 465, 502, 554, 608, 675, 783, 858, 895, 976, 1003, 1021, 1064, 1104, 1117, 1139, 1198, 1244, 1254, 1412, 1519, 1534, 1581, 1669, 1688, 1704, 1757, 1852, 1940, 2 033, 2118 et 2162 eV.

La figure 2 donne une idée de la densité des niveaux.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) C. Corge, V. D. Huynh, J. Julien, J. Morgenstern et F. Netter, *Symposium sur les méthodes de temps-de-vol*, E.A.N.D.C., Saclay, 1961, publié par Euratom, Bruxelles, p. 545; G. Bianchi et C. Corge, *Ibid.*, p. 549.

(2) C. Corge, V. D. Huynh, J. Julien, J. Morgenstern et F. Netter, *Symposium sur les méthodes de temps-de-vol*, E.A.N.D.C., Saclay, 1961, publié par Euratom, Bruxelles, p. 93.

(Centre d'Études nucléaires de Saclay.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relations entre entropie de fusion et changement de volume à la fusion d'halogénures alcalins.* Note (*) de M. **Maurice Abraham**, Mme **Josette Dupuy**, MM. **Jacquy Guion** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On peut proposer des relations entre l'entropie de fusion et le changement de volume à la fusion de sels alcalins en tenant compte de leur structure pseudo-cristalline et lacunaire à l'état liquide.

Dans des publications précédentes [(1), (2), (3)] nous avons représenté le phénomène de fusion de certains sels binaires par une équation utilisant une notation analogue à celle de Rees. Nous avons dû appliquer une méthode statistique du type Fermi-Dirac et retenu les notions d'éléments de structure et d'unité de construction comme dans l'état solide (4). Sur ces bases nous précisons d'avantage les symboles et les hypothèses. Il en résulte des développements plus précis qu'on peut comparer aux données expérimentales concernant les halogénures alcalins. Nous envisageons les unités de structure suivantes : un anion sur un site anionique $\boxed{A^-}^{-}$; un cation sur un site cationique $\boxed{C^+}^{+}$; une lacune anionique $\boxed{}^{-}$; une lacune cationique $\boxed{}^{+}$. La considération de telles unités de structure repose sur l'existence d'un ordre à courte distance dans le liquide semblable à l'ordre à grande distance dans le cristal correspondant. On peut admettre alors en première approximation que la contribution principale à l'entropie de fusion est d'origine structurale bien qu'en toute rigueur d'autres contributions puissent intervenir. Si la variation d'entropie à la fusion résulte essentiellement d'une apparition de lacunes et d'un réarrangement éventuel des unités de structures, le problème revient à déterminer le nombre d'états microscopiques de la phase liquide en supposant la phase solide parfaite telle qu'on peut l'imaginer au zéro absolu. L'entropie de fusion est alors

$$\Delta S_f = [S_o(\text{liq.}) + S_s(\text{liq.})] - [S_o(\text{sol.}) + S_s(\text{sol.})].$$

Les indices *o* et *s* désignent respectivement les entropies partielles d'origine non structurale et structurale. Les approximations posées plus haut conduisent aux relations :

$$S_o(\text{sol.}) = S_o(\text{liq.}) \qquad \text{et} \qquad S_s(\text{liq.}) = o.$$

D'où

$$\Delta S_f = S_s(\text{liq.}).$$

Conformément à l'hypotèse de Boltzmann et désignant par W le nombre de complexions des unités de structure de la phase liquide, on a

$$\Delta S_f = k \operatorname{Log} W_{\text{liq.}}$$

Posons : n le nombre d'anions ou de cations et $m/2$ le nombre de lacunes anioniques ou cationiques. Deux cas sont importants à envisager :

1° Le pseudo-réseau liquide est unique et l'on a

$$W_1 = \frac{(2n+m)!}{(n!)^2\left(\frac{m}{2}!\right)^2};$$

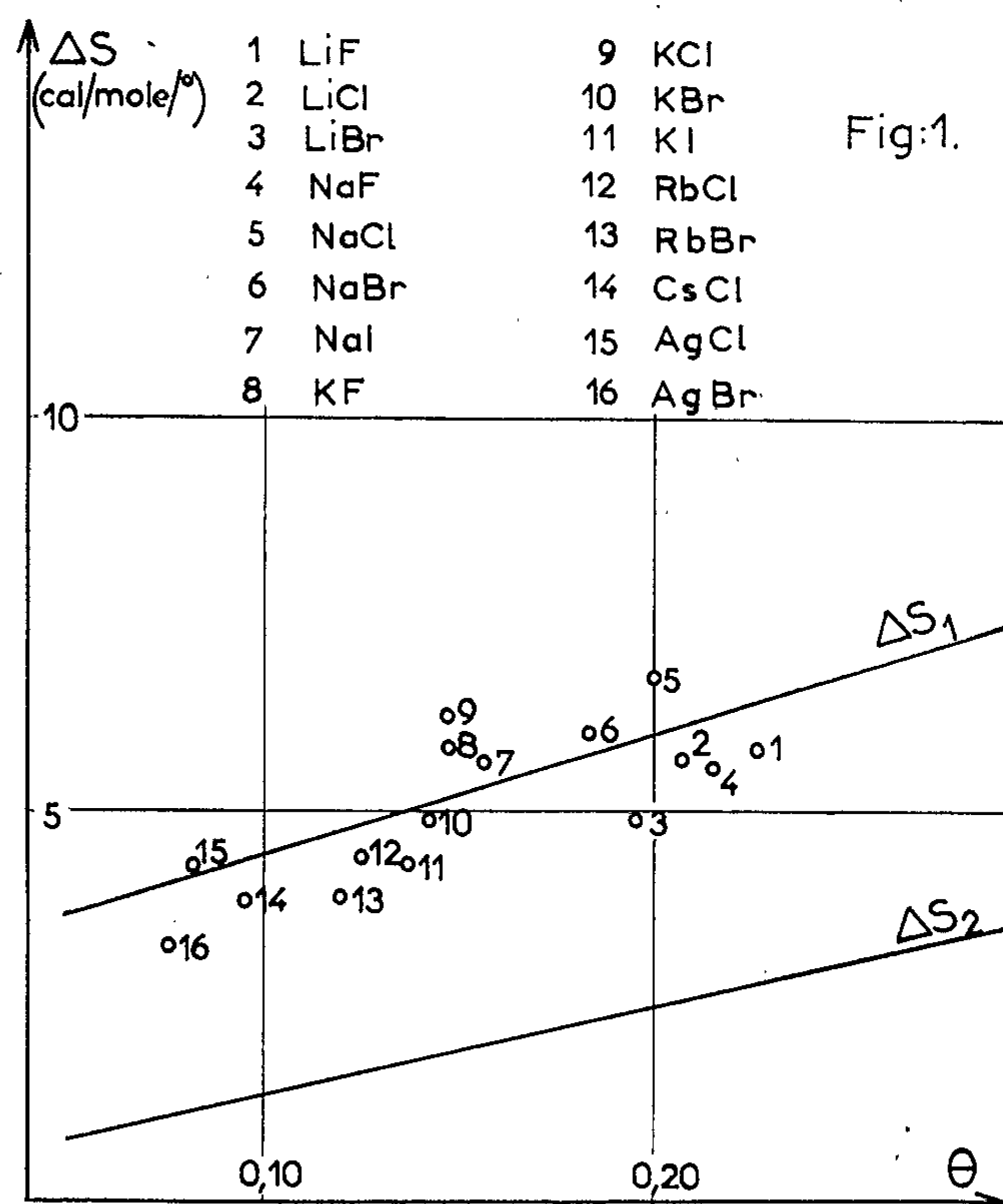
2° Le pseudo-réseau liquide comporte deux sous-réseaux anionique et cationique dont les arrangements sont indépendants et l'on a

$$W_2 = \left[\frac{\left(n+\frac{m}{2}\right)!}{n!\,\frac{m}{2}!}\right]^2.$$

En introduisant le taux de lacunes ([1]) on trouve

$$\Delta S_1 = -\frac{2R}{1-\theta}[\theta \operatorname{Log}\theta + (1-\theta)\operatorname{Log}(1-\theta) - \operatorname{Log}2],$$

$$\Delta S_2 = -\frac{2R}{(1-\theta)}[\theta \operatorname{Log}\theta + (1-\theta)\operatorname{Log}(1-\theta)],$$



ΔS_1 est la formule trouvée précédemment ([2]) en appliquant la notion d'entropie de mélange. En négligeant certains phénomènes comme les déformations de polarisation des ions, le taux de lacunes doit être proche de l'augmentation relative de volume à la fusion. Sur un même diagramme

(*fig.* 1) on groupe les courbes théoriques $\Delta S = f(\theta)$ et les données expérimentales. Un sel est représenté par un point dont l'ordonnée est l'entropie de fusion et l'abscisse l'augmentation relative de volume à la fusion, d'après les mesures de Schinke et Sauerwald ([5]). On constate que les points expérimentaux se situent autour de la courbe ΔS_1. De ce fait on est conduit à penser que les hypothèses impliquées dans la relation ΔS_1 sont les plus probables dans le cas des halogénures cités, à savoir disparition de la distinction entre sous-réseaux quand le composé fond, existence d'origine structurale de lacunes anioniques et cationiques en nombre égal, individualisation assez bien définie des ions.

On peut envisager d'autres hypothèses qui conduiraient à des expressions différentes de ΔS. On peut alors tracer les diverses courbes $\Delta S = f(\theta)$ et confronter avec les résultats expérimentaux donnant ΔS à partir de mesures calorimétriques et θ à partir de mesures dilatométriques. Une telle méthode ne peut donner que des présomptions de structure. Mais elle peut recouper utilement d'autres méthodes. Elle peut infirmer ou confirmer l'existence de certaines liaisons ou complexes. Par exemple, des associations d'ions doivent modifier le décompte des unités de structure et, par conséquent, la probabilité thermodynamique permettant de calculer ΔS.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) M. Abraham et J. Brenet, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2921.

(2) M. Abraham et J. Brenet, *Silicates industriels*, 26, 1961, p. 227.

(3) M. Abraham, Mme Dupuy et M. J. Brenet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4148.

(4) F. A. Krögers, F. H. Stieltses et H. J. Vink, *Philip Research Reports*, 14, 1959, p. 557-601.

(5) H. Schinke et F. Sauerwald, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 287, Heft 4-6, 1956.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Université de Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'enthalpie du corindon à température élevée.* Note (*) de MM. **Albert Ferrier** et **Michel Olette**, présentée par M. Paul Pascal.

L'enthalpie du corindon a été mesurée entre 1 123 et 2 103°K à l'aide d'un calorimètre à chute. Les résultats obtenus nous ont permis d'ajuster une expression analytique par la méthode des moindres carrés avec un écart quadratique moyen de 200 cal, soit 0,5 % environ de l'enthalpie à 1 700°K.

L'enthalpie du corindon, alumine α, a été recommandée comme étalon de capacité calorifique lors d'une conférence de Calorimétrie tenue aux États-Unis en 1949 [1]. Le National Bureau of Standards, Washington D. C. (U. S. A.) a préparé des échantillons de saphir synthétique incolore contenant au moins 99,98 % de Al_2O_3 [1]. Nos mesures ont été prises sur des échantillons en provenance du N. B. S. à l'aide d'un calorimètre à chute précédemment décrit [2]; elles furent effectuées au cours de nos déterminations de l'enthalpie du silicium [3] et du fer [4] afin de situer la valeur absolue de nos résultats. L'échantillon de corindon était disposé :

— soit, A, dans une ampoule en silice;

— soit, B, dans une boîte en mobybdène remplie d'hélium et scellée hermétiquement à l'arc électrique;

— soit, C, dans une boîte en alumine frittée, elle-même contenue dans un récipient en molybdène.

Dans les techniques A et B, la température était mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique platine rhodié 13 % - platine disposé au-dessus du récipient. Dans la technique C, le récipient constituait un corps noir, la température étant mesurée à l'aide d'un pyromètre optique [5]. L'effet thermique à vide, dû à la présence d'un récipient, a été déterminé séparément, à la même température et à chaque fois dans la technique A, alors que dans les techniques B et C, il était déduit d'une courbe ajustée par la méthode des moindres carrés à partir de 10 mesures (technique B) et 23 mesures (technique C) effectuées à différentes températures. Les dispositifs de mesure de la température ont été étalonnés dans le four du calorimètre à chute aux points de fusion de l'or, 1 336°K; du palladium, 1 825°K et du platine, 2 042°K.

Le tableau I présente nos mesures par ordre chronologique, elles sont rapportées à une masse moléculaire de 101,96 g. Nos résultats ne peuvent être que partiellement confrontés avec les données existantes, établies à plus basse température par d'autres chercheurs : [1] mesures de 0 à 1 200°K, [6] mesures de 460 à 1 790°K, [7] compilation de 298 à 1 800°K. Chaque auteur exprime l'enthalpie du corindon à l'aide d'une fonction à quatre paramètres de la forme générale : $H_T = a + bT + cT^2 + f(T)$. La valeur numérique des coefficients et la forme du terme correctif $f(T)$

TABLEAU I.

Technique.	Température (°K).	Effet thermique (cal). Total.	Effet thermique (cal). A vide.	Masse (g).	Enthalpie $H_T - H_{298}$ (cal/mole).
A	1 123	4 194,2	1 281,7	13,422 3	22 124
	1 123	4 245,7	1 281,7	13,422 3	22 515
	1 123	4 096,4	1 153,0	13,422 2	22 359
	1 123	4 095,0	1 153,0	13,422 2	22 349
	1 123	4 215,5	1 281,7	13,422 3	22 286
	1 123	3 919,0	1 032,1	13,178 6	22 335
	1 123	4 241,7	1 281,7	13,422 3	22 485
	1 123	3 494,8	1 090,1	10,917 4	22 458
	1 123	3 483,8	1 090,1	10,917 4	22 355
	1 123	3 471,3	1 090,1	10,917 4	22 239
B	1 749	5 030,0	661,8	10,600 3	42 015
	1 749	5 031,1	661,8	10,600 3	42 026
	1 749	5 039,4	661,8	10,600 3	42 106
	1 749	5 048,9	661,8	10,600 3	42 197
	1 336	3 012,0	459,0	9,059 7	28 733
	1 850	4 725,1	712,4	9,059 7	45 160
	1 875	4 797,7	725,0	9,059 7	45 835
	1 811	4 561,5	692,8	9,059 7	43 539
	1 977	5 715,9	776,5	10,254 4	49 113
C	1 759	5 426,9	2 678,5	4,239 0	42 054
	1 980	4 909,1	3 136,8	3,656 6	49 418
	2 103	5 335,0	3 395,7	3,656 6	54 075

varient d'un auteur à l'autre. Nos mesures sont particulièrement en accord avec celles de Shomate et Naylor [6]. Nous vérifions leur équation, même jusqu'à 2 100°K, avec un écart quadratique moyen de 215 cal

$$H_T - H_{298} = -11\,155 + 27{,}43\,T + 0{,}001\,53\,T^2 + 847\,000\,T^{-1}\ \text{cal/mole}.$$

TABLEAU II.

Température (°K).	Enthalpie $H_T - H_{298}$ (cal/mole). Présent travail.	Autres auteurs. (1).	Autres auteurs. (6).	Autres auteurs. (7).
1 123	22 364	22 338	22 333	22 264
1 336	28 792	–	28 856	22 738
1 749	41 877	–	41 985	41 740
1 759	42 203	–	42 310	42 062
1 811	43 911	–	44 006 (*)	–
1 850	45 201	–	45 285 (*)	–
1 875	46 031	–	46 107 (*)	–
1 977	49 450	–	49 482 (*)	–
1 980	49 551	–	49 582 (*)	–
2 103	53 742	–	53 700 (*)	

(*) Ces valeurs sont extrapolées.

Cependant, une relation purement parabolique, ne s'annulant pas à 298°K et valable uniquement dans l'intervalle restreint de température expérimenté (1 100-2 100° K), peut être ajustée à partir de nos seuls résultats avec un écart quadratique moyen de 200 cal :

$$H_T - H_{298} = -7\,930 + 24{,}283\,T + 0{,}002\,398\,T^2 \text{ cal/mole.}$$

Le tableau II résume cette confrontation pour nos différentes températures d'expérimentation.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. Mc Coskey et D. C. Ginnings, *J. Res. of N. B. S.*, 57, n° 2, août 1956, p. 67.

(2) M. Olette, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 891.

(3) M. Olette, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1033.

(4) A. Ferrier et M. Olette, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2322.

(5) A. Ferrier, *J. Sc. Instr.*, 39, 1962, p. 233.

(6) C. H. Shomate et B. F. Naylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 72.

(7) K. K. Kelley, *Bull.* 584, Bur. of Mines, 1960, p. 10.

(*Département Chimie physique, Institut de Recherches de la Sidérurgie, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Représentation linéaire des mesures de viscosité intrinsèque non newtonienne.* Note (*) de M. **Claude Wolff**, transmise par M. Gabriel Föex.

Le quotient du gradient de vitesse G par la différence entre les viscosités intrinsèques à gradient nul et à gradient G est fonction linéaire de G. Cette loi permet une comparaison plus commode avec la théorie et met en évidence deux grandeurs liées à la morphologie de la macromolécule.

On sait que les solutions de macromolécules présentent un comportement non newtonien se traduisant par une décroissance de la viscosité intrinsèque $[\eta]_G$ lorsque le gradient de vitesse G augmente; généralement on porte $[\eta]_G$ ou $[\eta]_G/[\eta]_{G=0} = [\eta]_r$ (viscosité intrinsèque relative) en fonction de G, ou d'une quantité proportionnelle à G.

Nous allons montrer qu'il est avantageux de porter $\lambda G/(1-[\eta]_r)$ en fonction de μG, où λ et μ sont des constantes; par exemple, en posant $\lambda = \mu = \eta_0$ (viscosité du solvant), la variable devient la tension de cisaillement $\tau_0 = \eta_0 G$; en posant $\lambda = \mu = M[\eta]_0\eta_0/RT$, où M est la masse moléculaire, $[\eta]_0$ la viscosité intrinsèque à gradient nul, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, on fait apparaître la variable β, couramment utilisée dans la théorie.

Nous avons appliqué ce mode de représentation à la majorité des courbes expérimentales publiées à ce jour, concernant aussi bien des particules rigides que des macromolécules en chaînes; on constate, d'une manière générale, que les points expérimentaux se placent sur une droite :

$$\frac{G}{1-[\eta]_r} = aG + b, \qquad (1)$$

où a et b caractérisent le couple solvant-soluté.

Cette représentation appelle les remarques suivantes :

1° On dispose d'un moyen commode d'extrapoler aux gradients infinis : lorsque $G \to \infty$, $1-[\eta]_G/[\eta]_0 \to 1/a$; a caractérise donc le comportement à gradient infini.

2° L'ordonnée à l'origine b est liée à $[\eta]_0$; il peut être plus précis de déterminer b sous forme d'une pente au lieu d'une ordonnée à l'origine; dans ce cas on représentera $1/(1-[\eta]_r)$ en fonction de $1/G$: la pente de la droite obtenue égale b.

3° Pour des valeurs de $[\eta]_r$ voisines de 1, on observe parfois [(1), (2)] des écarts à la loi (1); ces différences pourraient être dues à la grande sensibilité aux erreurs commises sur $[\eta]_r$, si $[\eta]_r \sim 1$. Mais de tels écarts sont en accord qualitatif avec la théorie : les courbes $[\eta]_G = f(G)$ doivent avoir une pente initiale nulle, ce qui se traduit par une très forte augmentation de $G/(1-[\eta]_r)$.

Pourtant quelques résultats expérimentaux [(3), (4)] satisfont à la loi (1) dans tout l'intervalle de variation de G.

4° Il convient de remarquer l'analogie entre le mode de représentation (1) et celui utilisé en biréfringence d'écoulement où Leray (5) porte $G/(45^\circ - \chi)$ (χ est l'angle d'extinction), en fonction de G.

5° L'équation (1) contient trois inconnues a, b et $[\eta]_0$ il suffit donc en principe de déterminer trois valeurs suffisamment distinctes l'une de l'autre de $[\eta]_G$ pour pouvoir calculer $[\eta]_0$ à l'aide d'un système de trois équations linéaires.

Il convenait d'examiner si le mode de représentation précédent est compatible avec les résultats théoriques.

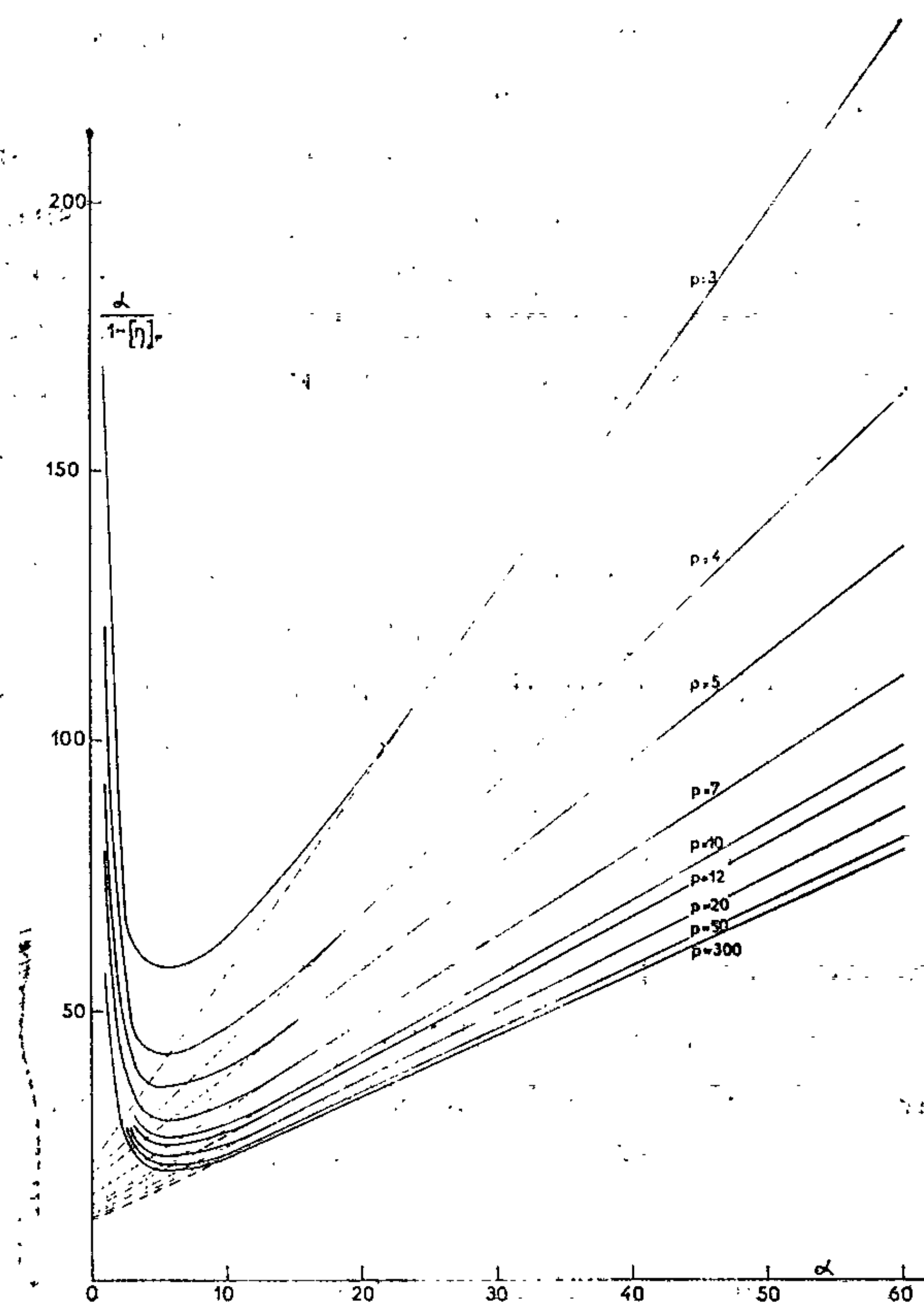


Fig. 1.

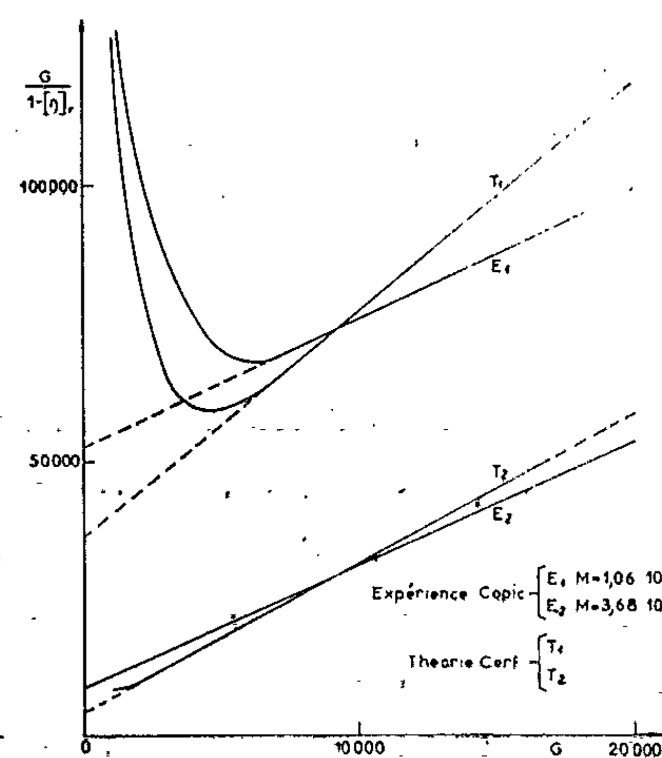


Fig. 2.

a. Particules rigides. — Utilisant les tables numériques de Scheraga (6), elles-mêmes calculées à partir de la théorie de Peterlin (7) nous avons porté $(G/D)/(1-[\eta]_r) = f(G/D)$, où D est le coefficient de diffusion de rotation; on constate que pour des valeurs suffisamment élevées de $\alpha = G/D$ (*fig.* 1 : cas des ellipsoïdes allongés) on obtient un réseau de droites $(G/D)/(1-[\eta]_r) = A(G/D) + B$. L'utilisation de ce réseau de droites permet de simplifier la méthode indiquée par Cerf (8) pour obtenir,

à partir de mesures de viscosité non newtonienne uniquement, l'allongement p et le coefficient de diffusion de rotation D : si l'on dispose de la droite expérimentale (1) on cherche à égaler sa pente avec celle de l'une des droites du réseau ce qui donne immédiatement p, puisque A ne dépend que de p; la comparaison des ordonnées à l'origine donne D puisque $b = \mathrm{BD}$. Nous avons appliqué cette méthode à des mesures de Yen Tsi Yang [2] sur les virus de la mosaïque du tabac et nous avons trouvé $p = 12$, $\mathrm{D} = 125\ \mathrm{s}^{-1}$; la courbe expérimentale n'est plus linéaire pour $\alpha < 7$.

Si l'on fait l'hypothèse que la loi linéaire reste valable pour les grandes valeurs de α, on dispose d'un moyen simple d'extrapoler les courbes de Scheraga pour $\alpha > 60$.

b. Molécules en chaîne. — On constate que la représentation (1) transforme les courbes théoriques publiées par Cerf [9] en droites, sauf, comme dans le cas des particules rigides, pour les valeurs de $[\eta]_r$ voisines de l'unité. Sur la figure 2 nous avons porté les transformées de deux courbes expérimentales (relatives à des polystyrènes dans le benzène) de Copic [1] et les courbes théoriques de Cerf s'y rapportant : on obtient des droites pour des valeurs de G supérieures respectivement à 6 000 et 1 000 s^{-1}.

Il est donc permis de penser que la représentation proposée facilitera la comparaison entre l'expérience et la théorie.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) M. Copic, *J. Chim. Phys.*, 4, 1957, p. 348.

(2) Jen Tsi Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1316.

(3) M. Golub, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 431.

(4) S. Claesson et U. Lohmander, *Makr. Chem.*, 44-46, 1961, p. 461.

(5) J. Leray, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 107.

(6) H. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1526.

(7) A. Peterlin, *Z. Phys.*, 111, 1938, p. 232.

(8) R. Cerf, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 470.

(9) R. Cerf, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 122; *Fortsch. Hochpolym. Forsch.* 1, 1959, p. 382.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'existence de solutions solides métastables* $K_yAg_{1-y}Br_xCl_{1-x}$. Note (*) de Mme **Ginette Watelle-Marion** et M. **Roger Boyer**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude radiocristallographique de la réaction en milieu solide d'un mélange équimoléculaire AgCl + KBr montre la présence de trois phases dont une solution solide à quatre ions $K_yAg_{1-y}Br_xCl_{1-x}$. La réaction se bloque avant d'atteindre l'équilibre obtenu d'autre part par fusion et vieillissement et constitué par deux solutions solides à cations communs Ag (Cl, Br) et K (Cl, Br).

Les halogénures AgCl et KBr sont intimement mélangés au mortier en proportions équimoléculaires après avoir été séparément desséchés, broyés et tamisés. Après pastillage, les échantillons sont soumis à des températures comprises entre 25 et 280°C, températures pour lesquelles la réaction a lieu en phases solides.

Les produits obtenus sont soumis à l'analyse aux rayons X (radiation CuK_α) en utilisant un diffractomètre muni d'un monochromateur.

L'évolution de la réaction est toujours caractérisée par l'apparition d'un réseau A dont les raies s'indexent dans le système cubique à faces centrées. Le paramètre de la maille est, suivant la durée de la réaction, identique ou très voisin de celui de AgBr (5,7745 Å).

Au démarrage de la réaction ce réseau apparaît près de ceux de AgCl et de KBr. Lorsque la réaction se poursuit, la position du réseau A se modifie faiblement, alors que les raies des produits initiaux s'épaississent et se déplacent progressivement vers les raies de mêmes indexations de AgBr et de KCl. Sans être actuellement en mesure de l'affirmer, nous pensons que cette évolution est due à la formation de solutions solides non homogènes à cations communs Ag (Cl, Br) et K (Cl, Br).

Le paramètre de A étant, au début de la réaction, absolument identique à celui de AgBr, nous avons tout d'abord pensé à l'existence d'une réaction de double décomposition [1]. Cette hypothèse n'ayant pas trouvé de justification nous avons tenté d'identifier cette phase à une solution solide ternaire $K_yAg_{1-y}Br_xCl_{1-x}$, en utilisant comme second élément d'information l'intensité relative de deux raies de son réseau.

La méthode, déjà employée par Nguyen-Ba-Chanh [2] consiste à calculer théoriquement et à tracer sur le diagramme de Le Chatelier les courbes isomailles et les courbes de même valeur de R (R étant le rapport des intensités de deux raies du réseau). Les valeurs expérimentales de a et de R, portées ensuite sur ce diagramme conduisent à la détermination de $x = Br^-/(Br^- + Cl^-)$ et de $y = K^+/(K^+ + Ag^+)$.

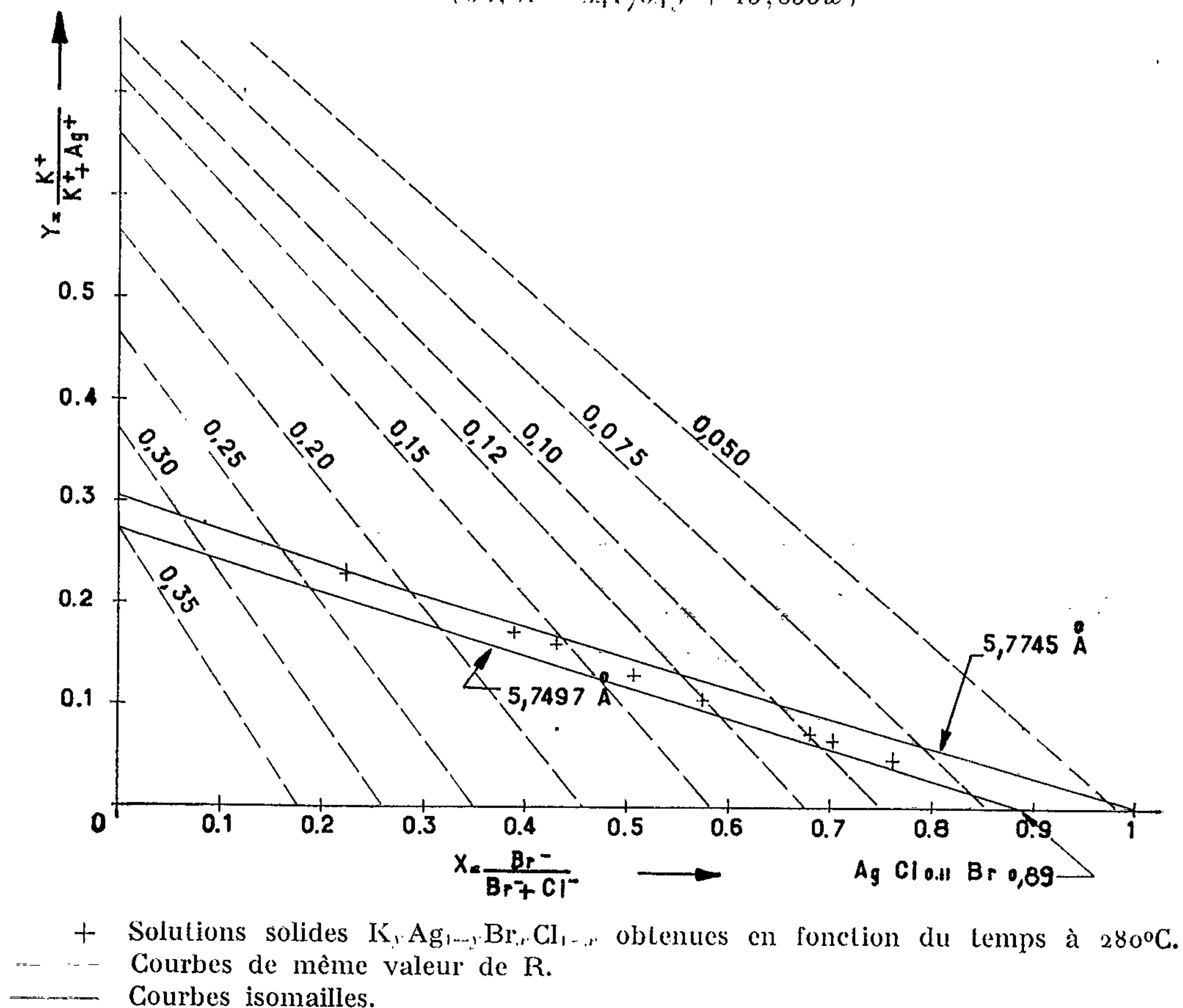
En supposant que toutes les solutions solides hypothétiques du système Ag, K, Cl, Br suivent la loi de Végard, nous avons calculé les courbes isomailles dont les paramètres encadrent les valeurs trouvées expérimentalement.

Ces courbes, représentées sur la figure ont pour équation

(1) $$a = 5,549 + 0,2255x + 0,7441y + 0,078xy.$$

Sur ce graphique sont également tracées les courbes de même valeur de $R = I_{111}/I_{200}$. Les raies choisies correspondent aux angles de Bragg, $\theta_{111} = 13^\circ 21'$ et $\theta_{200} = 15^\circ 28'$ pour la solution solide étudiée. L'équation de ces courbes est la suivante :

(2) $$R = 1,829 \frac{(26,92 - 25,36y - 15,96x)^2}{(52,21 - 24,704y + 15,653x)^2}.$$



+ Solutions solides $K_yAg_{1-y}Br_xCl_{1-x}$ obtenues en fonction du temps à 280°C.
- - - Courbes de même valeur de R.
——— Courbes isomailles.

Nous avons vérifié les relations (1) et (2) en nous assurant de la concordance entre les valeurs de a et de R observées et calculées pour des solutions solides connues Ag (Cl, Br).

Les points représentés sur la figure indiquent les compositions des solutions solides obtenues à 280°C pour des durées de réaction allant de 4 à 200 h. Quelques valeurs de x et de y sont consignées dans le tableau suivant :

t (h)........	16.	36.	45.	61.	80.	200.
R........	0,168	0,137	0,120	0,098	0,089	0,089
x........	0,39	0,508	0,575	0,682	0,760	0,760
y........	0,172	0,130	0,105	0,072	0,045	0,045

On constate que les teneurs en chlore et en potassium de cette solution ternaire diminuent avec le degré d'avancement de la réaction. Sa formule tend vers $AgCl_{0,11}Br_{0,89}$ qui est l'une des solutions solides présentes à l'équilibre obtenu par fusion du mélange équimoléculaire et vieillissement à 280°C.

Toutefois dans nos conditions expérimentales de broyage et de compression et en opérant en phases solides cette composition n'est jamais atteinte. La réaction s'arrête au stade d'un faux équilibre où l'on constate l'existence de trois phases.

Remarquons enfin que la solution $K_yAg_{1-y}Br_xCl_{1-x}$ semble se former par germination alors que les deux autres solutions solides qui apparaissent proviennent de la transformation de AgCl et de KBr.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus en étudiant la réaction : NaBr + KCl en fonction de la température [2].

(*) Séance du 13 juin 1962.

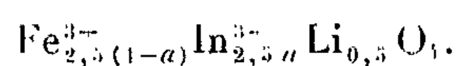
[1] G. WATELLE, R. BOYER et M. VAUFREY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3595.

[2] NGUYEN-BA-CHANH, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 500.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Fe_5LiO_8-In_5LiO_8. Note (*) de MM. **Michel Lenglet** et **Maurice Lensen**, présentée par M. Georges Chaudron.

La substitution des ions Fe^{3+} dans le ferrite de lithium a jusqu'ici fait l'objet de peu d'études. Seuls ont été étudiés les composés résultant de la substitution des ions Fe^{3+} par les ions Al^{3+} [(1), (2)] et Cr^{3+} (3). Nous avons entrepris d'examiner les solutions solides de formule générale



$$Fe^{3+}_{2,5(1-a)}In^{3+}_{2,5a}Li_{0,5}O_4.$$

Ces produits sont préparés par chauffage à 1000° en nacelles de platine de mélanges de Fe_2O_3, In_2O_3, Li_2CO_3 pris en proportions calculées. Ces échantillons, tous du type spinelle, montrent une variation régulière du paramètre, de la température du point de Curie et du moment magnétique pour des valeurs de a comprises entre 0 et 0,07. Les mesures ont été effectuées sur les produits refroidis lentement et sur les produits trempés.

Les courbes de la figure 1 donnent les représentations graphiques des variations du paramètre des produits refroidis lentement (courbe I B) et des produits trempés (courbe I A) de la température du point de Curie

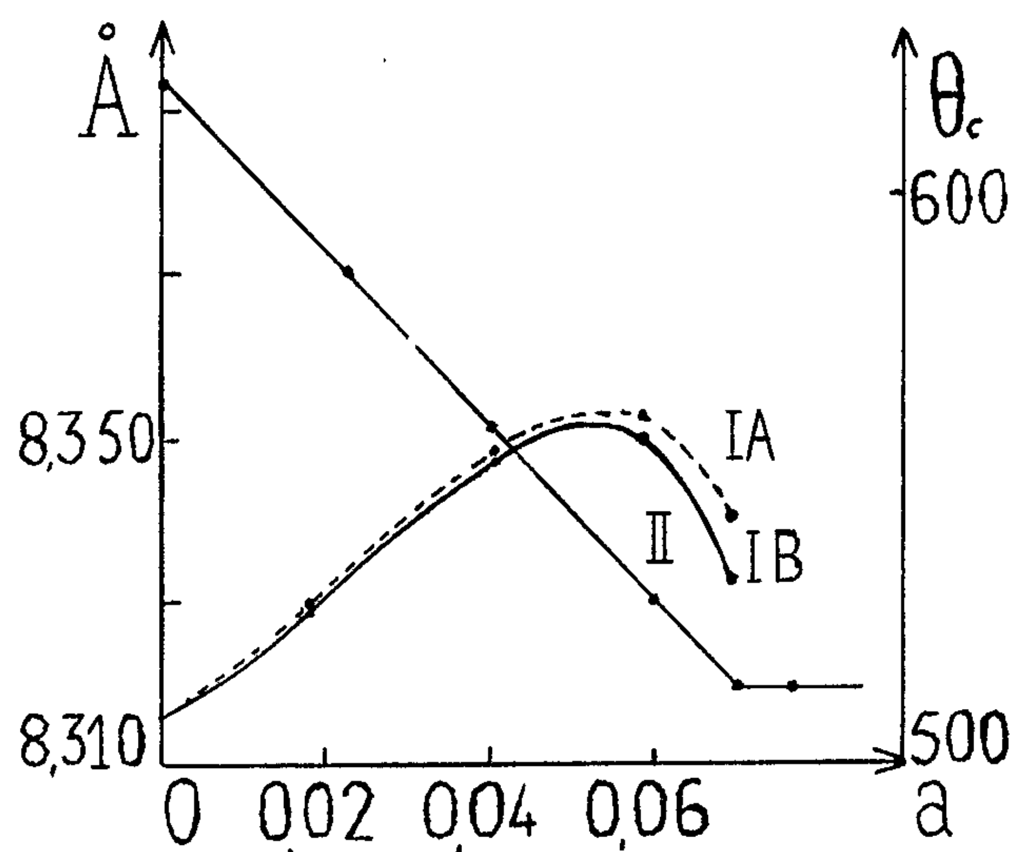
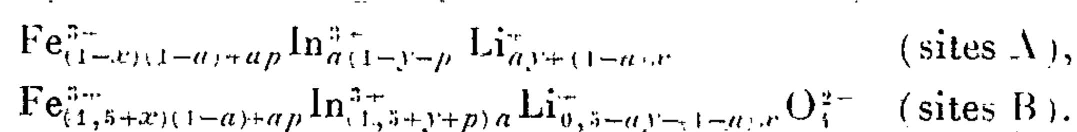


Fig. 1.

(courbe II) en fonction du taux de substitution. Celles de la figure 2 traduisent les variations des moments magnétiques des produits refroidis lentement (courbe I) et des produits trempés (courbe II). Nous avons tracé les courbes théoriques en supposant que les ions In^{3+} se placent dans les sites A (courbe III A) ou dans les sites B (courbe III B).

Bien que le spinelle de formule $In_{2,5}Li_{0,5}O_4$ n'ait pu être isolé à l'état pur dans les conditions de préparation adoptées, il peut donner une solution solide limitée avec le ferrite de lithium, la limite de substitution correspondant à $a = 0,07$. La formule générale de cette série de solutions solides est



$$Fe^{3+}_{(1-x)(1-a)+ap}\,In^{3+}_{a(1-y-p)}\,Li^{+}_{ay+(1-a)x} \quad \text{(sites A)},$$
$$Fe^{3+}_{(1,5+x)(1-a)+ap}\,In^{3+}_{(1,5+y+p)a}\,Li^{+}_{0,5-ay-(1-a)x}\,O^{2-}_{4} \quad \text{(sites B)}.$$

Dans notre cas les ions Fe^{3+} étant les seuls porteurs la formule sera d'après la théorie de Néel (1)

$$m = m_A - m_B = 2,5 - 2,5a + 10z,$$

en posant $z = x - ax - ap$ et en prenant

$$g_{(Fe^{3+}_A)} = g_{(Fe^{3+}_B)} = 2.$$

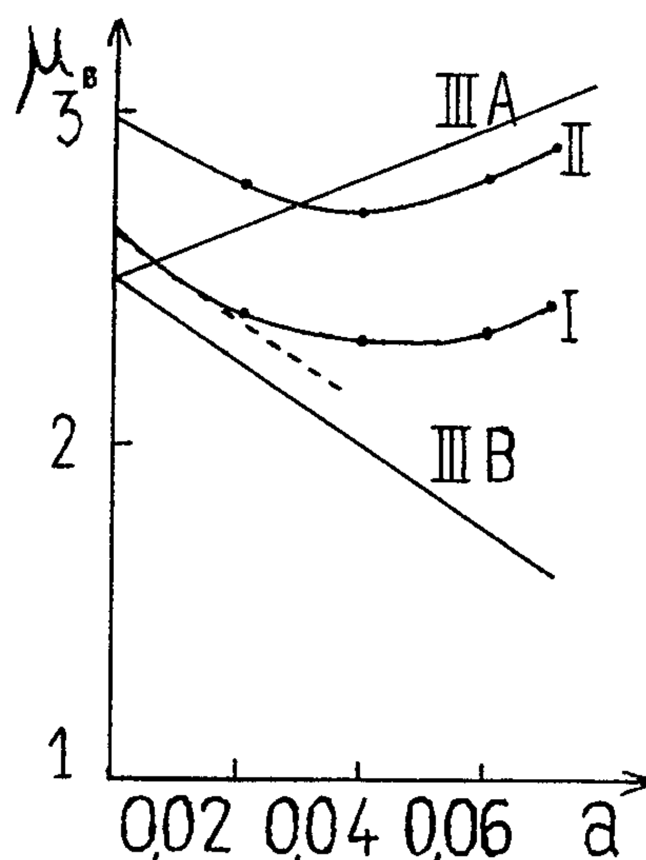


Fig. 2.

Les mesures expérimentales permettent de répartir les ions Fe^{3+} en A et B. Les mesures d'intensité des raies de diffraction des plans 400 et 220 suivant la méthode de Bertaut (5) permettent de placer les ions In^{3+} et Li^{+} :

a	0,02	0,04	0,06	0,07
I_{400}/I_{220}	1,34	1,19	1,04	0,96
Ions In^{3+} en A		0,022	0,052	0,074
Ions In^{3+} en B	0,05	0,078	0,098	0,101

La proportion des ions Li^{+} reste sensiblement constante dans les deux sites. Cette étude permet les conclusions suivantes :

1. Les ions In^{3+} peuvent se substituer aux ions Fe^{3+} dans le ferrite de lithium jusque $a = 0,07$.

2. Jusque $a = 0,02$ les ions In^{3+} se substituent aux ions Fe^{3+} des sites B comme le montrent la répartition des ions In^{3+} et le parallélisme des courbes théoriques et expérimentales de variation des moments magnétiques.

3. Pour a compris entre 0,02 et 0,05 les ions In^{3+} se substituent aux ions Fe^{3+} en A et B. La courbe expérimentale des moments s'écarte de la courbe théorique. La cassure observée dans la courbe de variation du paramètre confirme ce fait.

4. Pour a compris entre 0,05 et 0,07 la substitution des ions In^{3+} se fait préférentiellement en A. Cette hypothèse est vérifiée par le parallélisme des courbes expérimentales et théoriques des moments et la diminution du paramètre.

5. Les courbes relatives aux produits trempés se situent au-dessus de celles des produits refroidis lentement, la répartition des cations à haute température étant différente et plus désordonnée.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) E. ALISON, P. CARTER, A. MILES et A. J. E. WELCH, *The proceedings of the Institution of Electrical Enging.*, Part B, Supplement Convention on ferrites, October-November 1956.

(2) KATO, *Bull. Chem. Jap.*, 32, nº 6, 1959, p. 585-588.

(3) E. GORTER et J. A. SCHULKES, *Chemical abstracts*, nº 20784.

(4) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137-198.

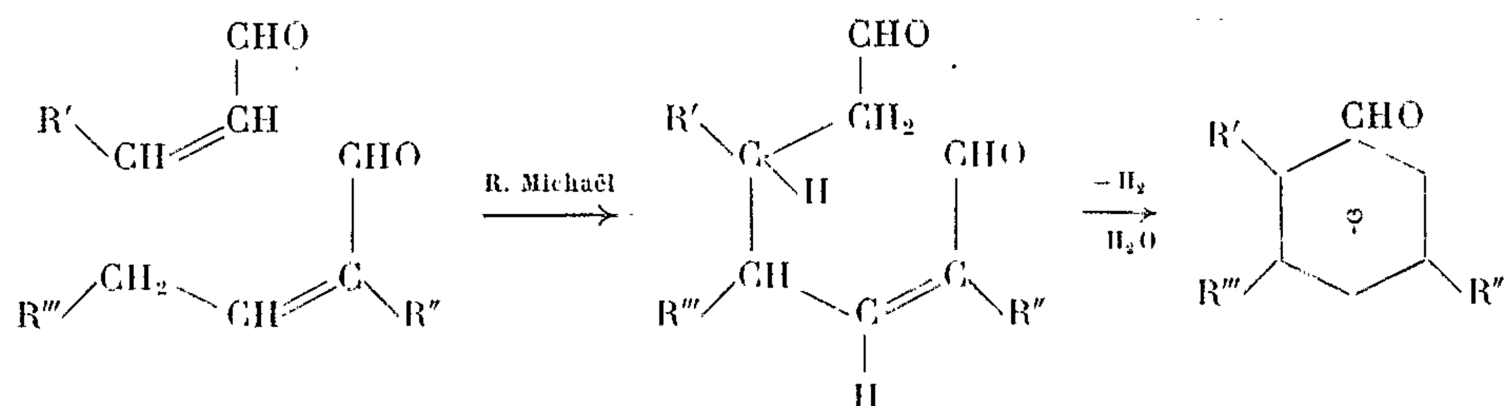
(5) F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.

(*Laboratoire de Travaux pratiques de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation d'aldéhydes insaturés en milieu hétérogène.* Note (*) de MM. **Joseph Wiemann** et **Pierre Lepoutère**, présentée par M. Marcel Delépine.

La α-éthyl β-propylacroléine réagit sur le crotonal vers 400° pour donner le méthyl-2 diéthyl-3.5 benzaldéhyde. Dans les mêmes conditions, la β-furyl-2 acroléine réagit sur le crotonal et la α-méthyl β-éthylacroléine pour donner respectivement l'orthofuryl-2 benzaldéhyde et l'orthofuryl-2 diméthyl-3.5 benzaldéhyde; les rendements des deux dernières condensations sont plus élevés que ceux obtenus dans les réactions analogues.

Les mécanismes de réaction concernant la condensation d'aldéhydes insaturés en milieu basique, font intervenir un ensemble de réactions ([1]) : comme la crotonisation, la réaction de Diels-Alder, la réaction de Michaël, etc. Afin de vérifier les hypothèses proposées par J. Wiemann et P. Lacroix ([1]), nous avons cherché à étendre le domaine de ces condensations, en particulier avec les cycles furanniques. D'une façon générale, nous proposons, comme mécanisme de réaction éventuel, une réaction de Michaël sur le carbone en γ suivie d'une crotonisation.



Une réaction de Diels-Alder est peu probable à cette température selon J. Wiemann et J. Dupayrat ([2]).

1° $R' = CH_3$; $R'' = R''' = C_2H_5$. — Nous avons réalisé l'expérience en condensant à 400° un mélange équimoléculaire de crotonal et de α-éthyl β-propylacroléine. Le catalyseur est l'oxyde de magnésium. Nous obtenons un mélange très complexe, résultant de l'autocondensation du crotonal, étudiée par J. Tiquet ([3]), qui donne en particulier l'aldéhyde orthotoluique; tandis que l'autocondensation de la α-éthyl β-propylacroléine donne de nombreux produits de dégradation qui n'ont pu être analysés, malgré des études précédentes.

La régénération de la combinaison bisulfitique d'une fraction passant entre 106-140° sous 15 mm Hg donne deux corps de point d'ébullition très voisin. Seule, la chromatographie en phase vapeur sur le succinate de diéthylèneglycol permet une séparation relativement bonne.

On obtient donc le méthyl-2 diéthyl-3.5 benzaldéhyde $C_{12}H_{16}O$; E_{36} : entre 160 et 170°; dinitro-2.4 phénylhydrazone F 191-193°,5 au micro-

scope. Analyse : $C_{18}H_{20}N_4O_4$, calculé %, C 60,66; H 5,66; N 15,72; trouvé %, C 60,41; H 5,79; N 15,74. Semicarbazone : F, 135-137° au microscope. Par spectrographie infrarouge on note les bandes caractéristiques : 2700, 1685, 1660, 1605, 1570, 1500 et 885 cm⁻¹. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet donne deux bandes $\lambda_{max} = 2\,560$ Å, $\varepsilon = 8\,800$; $\lambda_{max} = 3\,020$ Å, $\varepsilon = 1\,400$; ces nombres sont en accord avec un groupement méthyl, en ortho de la fonction aldéhydique, par l'effet bathochrome et hypochrome par rapport au diéthyl-3.5 benzaldéhyde préparé aussi ($\lambda_{max} = 2\,550$ Å, $\varepsilon = 14\,800$; $\lambda_{max} = 2\,950$ Å, $\varepsilon = 2\,270$). Nous avons remarqué que le produit était peu stable à 400° et se déméthyle facilement pour donner le diéthyl-3.5 benzaldéhyde. Ceci explique le faible rendement obtenu : 2,8 % à 350°.

2° $R' = C_4H_3O$ (furyl); $R'' = R''' = H$. — Par condensation à 400° de la β-furyl-2 acroléine et du crotonal, entraîné avec du benzène, nous obtenons un liquide jaunâtre : l'orthofuryl-2 benzaldéhyde $C_{11}H_8O_2$; $É_{0,6}$ 119-120°; n_D^{20} 1,6256; corps peu stable à l'air. Analyse : calculé %, C 76,73; H 4,68; trouvé %, C 76,74; H 4,72. Ce corps reste facilement en surfusion; car nous l'avons obtenu solide; F 42-5-43° au microscope. Par spectrographie infrarouge, on note les bandes caractéristiques du noyau aromatique, du groupement carbonyl et des vibrations carbone-hydrogène : 2800, 2720, 1690, 1600, 1560, 1540, 1505, 766 et 740 cm⁻¹; du noyau furannique à 3080, 1560, 1500, 1390, 1110, 872 et 725 cm⁻¹. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet donne trois bandes $\lambda_{max} = 245$ mμ, $\varepsilon = 14\,800$; $\lambda_{max} = 282$ mμ, $\varepsilon = 860$; $\lambda_{max} = 327$ mμ, $\varepsilon = 15\,670$. Nous avons préparé les dérivés suivants : la dinitro-2.4 phénylhydrazone F 222-223°; semicarbazone F 178-179°,5; l'oxime F 82,5-83°,5. Les analyses correspondantes sont exactes. Rdt 12 % à 400°.

3° $R' = C_4H_3O$ (furyl); $R'' = R''' = CH_3$. — En partant d'un mélange équimoléculaire de β-furyl-2 acroléine et de la α-méthyl β-éthylacroléine entraîné avec du benzène, nous obtenons l'orthofuryl-2 diméthyl-3.5 benzaldéhyde, solide sous forme d'aiguilles blanches qui jaunissent ensuite; $É_{0,4}$ 102-104°; F 72,5-73° au microscope. Analyse : $C_{13}H_{12}O_2$, calculé %, C 77,98; H 6,04; trouvé %, C 78,41; H 5,94. Par spectrographie infrarouge on note les bandes caractéristiques du noyau aromatique, du groupement carbonyl et des vibrations carbone-hydrogène : $\nu = 2850$, 2750, 1685, 1615, 1560, 1500, 902 et 888 cm⁻¹; du noyau furannique à 3090, 1560, 1500, 1395 et 872 cm⁻¹. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet donne deux bandes : $\lambda_{max} = 247,5$ mμ, $\varepsilon = 19\,750$; $\lambda_{max} = 316$ mμ, $\varepsilon = 2\,750$. Il y a donc un effet hypsochrome et hypochrome par rapport au corps précédent.

Nous avons préparé les dérivés suivants : dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 235-236°,5 début de décomposition à 209°. Semicarbazone F 200,5-202°5. L'oxime F 102,75-103°,5. L'oxydation permanganique à froid (¹) donne l'acide $C_{13}H_{12}O_3$ F 157,25-158°. La réduction par l'hydrure double d'alu-

minium et de lithium ([5]) donne l'alcool F 56,5-57°,5. Les analyses correspondantes de ces dérivés sont en accord avec la théorie. Le rendement atteint 20 % à 400°. Les détails expérimentaux seront donnés dans une autre publication.

(*) Séance du 13 juin 1962.

([1]) P. Lacroix, *Thèse d'ingénieur-docteur (Sciences)*, Paris, 1961; J. Wiemann et P. Lacroix, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 2257.

([2]) J. Wiemann et J. Dupayrat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 209 et 757.

([3]) J. Tiquet, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Paris, 1957; J. Wiemann, L. Martineau et J. Tiquet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 884.

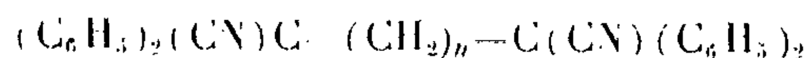
([4]) D. B. Benney et Klemchuck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3289.

([5]) R. F. Nystrom et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1197.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale*, 8, *rue Cuvier*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des dinitriles α, α'-tétra-substitués.* Note (*) de M. **Jean Décombe** et Mlle **Ginette Dubois**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il a été établi [1] que le dinitrile α, α'-tétraphénylglutarique ne peut être préparé par action de l'iodure de méthylène sur le nitrile diphényl-acétique, mais qu'il peut être obtenu avec des rendements qui n'excèdent pas 33 % en substituant le diéthylformal à l'iodure de méthylène [2]. Dans le but d'en préparer des homologues du type

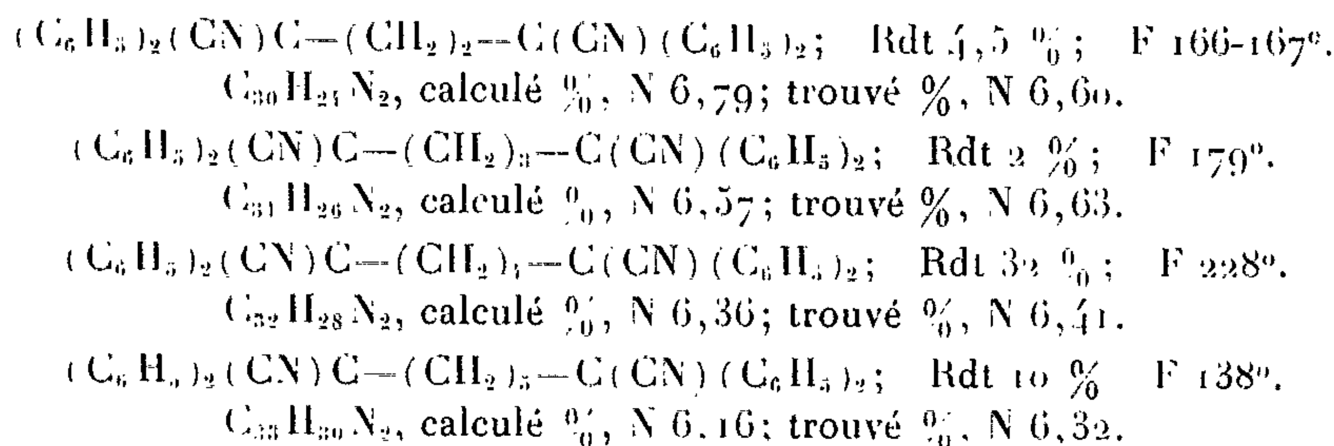


$$(C_6H_5)_2(CN)C-(CH_2)_n-C(CN)(C_6H_5)_2$$

nous avons étudié l'action des dihalogénures $X-(CH_2)_n-X$ sur le nitrile diphénylacétique sodé.

Quels que soient le mode de sodation et la nature de l'halogène les résultats sont sensiblement les mêmes : le nitrile initial reste presque entièrement inaltéré, les rendements sont très faibles et la réaction donne lieu à un dégagement gazeux décolorant l'eau de brome, ce qui indique que le dérivé sodé agit comme agent de déshydrohalogénation. L'isolement du dinitrile cherché est assez laborieux. Il s'effectue en soumettant avec précaution la masse mielleuse obtenue après les traitements ordinaires à l'action répétée de petites quantités de toluène dans lequel le nitrile est plus soluble que le dinitrile.

Nous avons ainsi synthétisé les dinitriles suivants qui n'étaient pas encore connus :



$(C_6H_5)_2(CN)C-(CH_2)_2-C(CN)(C_6H_5)_2$; Rdt 4,5 %; F 166-167°.
$C_{30}H_{24}N_2$, calculé %, N 6,79; trouvé %, N 6,60.

$(C_6H_5)_2(CN)C-(CH_2)_3-C(CN)(C_6H_5)_2$; Rdt 2 %; F 179°.
$C_{31}H_{26}N_2$, calculé %, N 6,57; trouvé %, N 6,63.

$(C_6H_5)_2(CN)C-(CH_2)_4-C(CN)(C_6H_5)_2$; Rdt 32 %; F 228°.
$C_{32}H_{28}N_2$, calculé %, N 6,36; trouvé %, N 6,41.

$(C_6H_5)_2(CN)C-(CH_2)_5-C(CN)(C_6H_5)_2$; Rdt 10 % F 138°.
$C_{33}H_{30}N_2$, calculé %, N 6,16; trouvé %, N 6,32.

Ces dinitriles présentent, comme on pouvait le prévoir, une inertie chimique considérable. Les réactions d'hydrogénation, de saponification, de condensation magnésienne, pratiquées dans les conditions ordinaires, les laissent complètement inaltérés. L'emploi de méthodes énergiques (sodium dans l'alcool amylique bouillant, potasse glycolique à l'ébullition, magnésiens dans l'oxyde de butyle à reflux) permet de les faire entrer partiellement en réaction, mais les résultats sont anormaux en raison de la tendance à la scission radicalaire du groupement diphényl-cyanométhyle. En outre, l'action des magnésiens fait apparaître une

acidité des groupements méthyléniques voisins des radicaux diphénylcyanométhyles, mise en évidence par un dégagement de carbure.

Ces études sont encore en cours. Mais nous rapporterons ici les résultats obtenus avec la potasse glycolique parce qu'ils nous obligent à corriger une erreur qui figure dans la Note précitée. En effet, la potasse glycolique agissant à reflux pendant au moins 24 h, bien que laissant la majeure partie de ces dinitriles inaltérée, permet d'isoler avec des rendements variables, mais toujours très faibles, une fraction acide qui est la même quel que soit le dinitrile de départ. Cet acide fond à 145° et s'identifie facilement avec le nitrile diphénylacétique, ce qui établit bien la coupure radicalaire. Ces résultats nous ont conduits à reconnaître que le produit fondant à 136-137° que nous avons décrit précédemment comme diacide tétraphénylglutarique n'est autre que l'acide diphénylacétique insuffisamment purifié, dont l'analyse ne permet pas de distinguer entre les formules $C_{14}H_{12}O_2$ et $C_{29}H_{24}O_4$.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) M. PRÉTOT, *Thèse*, Dijon, 1958, p. 34.

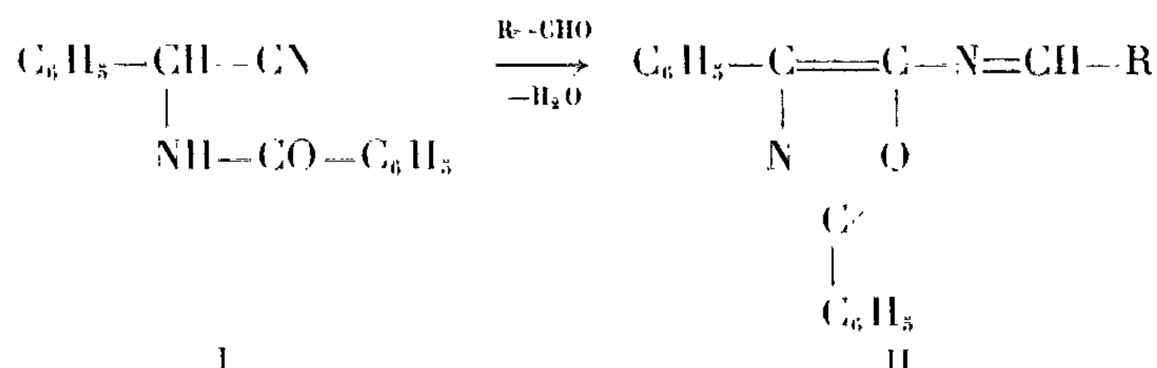
(2) J. DÉCOMBE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1680.

(*Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des aldéhydes aromatiques sur le nitrile hippurique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Fleury** et **Albert Baysang**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'action du benzaldéhyde sur le nitrile hippurique conduit suivant les conditions opératoires soit au nitrile benzylidènehippurique, soit à un phényl-bis-(phényl-2 benzylidèneamino-5 oxazolyl-4) méthane, soit à la phényl-2 benzylidène-4 oxazolone-5.

L'action des aldéhydes sur le nitrile α-phénylhippurique (I) nous avait conduit, en son temps, à des dérivés amino-5 oxazoliques, isolés sous forme de leurs bases de Schiff (II) [(1), (2)].

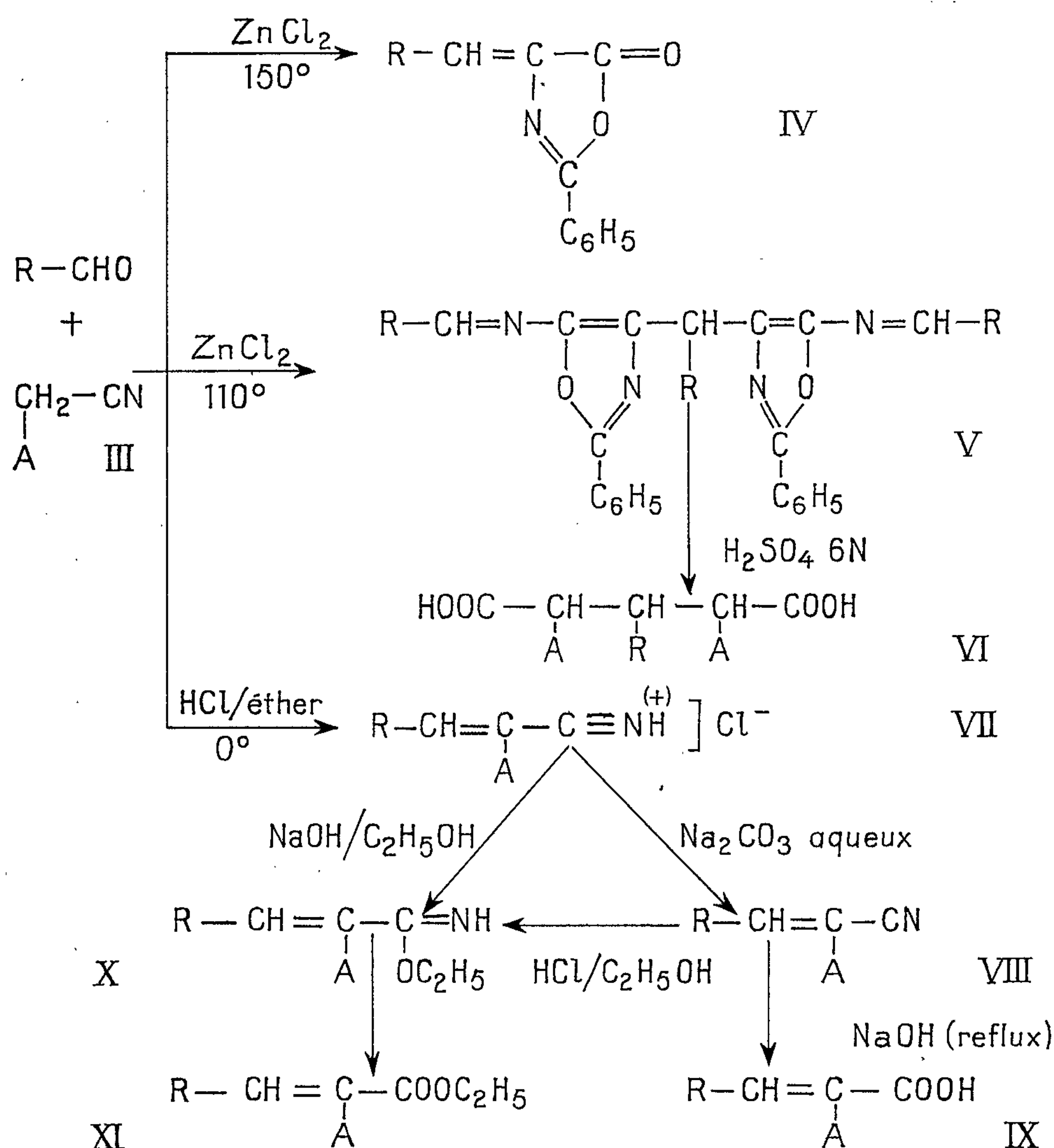


Nous avons eu récemment l'occasion d'entreprendre une étude parallèle sur le nitrile hippurique NC—CH_2—NH—CO—C_6H_5, qui n'est pas substitué en α et pour lequel on peut prévoir des possibilités de réaction entre le groupe CH_2 et la fonction carbonyle. Effectivement le benzaldéhyde réagit d'abord sur le groupe CH_2 du nitrile hippurique dans une réaction du type aldolisation-crotonisation. Dans d'autres conditions opératoires la réaction se poursuit avec formation de produits cyclisés. Le tableau ci-joint résume les réactions décrites dans la suite.

1. *Condensation en milieu éthéré par* HCl *sec à* 0°. — Le passage d'acide chlorhydrique sec dans une solution éthérée de benzaldéhyde et de nitrile III provoque la précipitation d'un produit jaune à caractère salin auquel nous attribuons une structure de chlorhydrate du nitrile benzylidènehippurique (VII, R = C_6H_5).

Le nitrile non salifié est aisément libéré par action à froid d'une solution aqueuse de carbonate de sodium. La structure non cyclique de ce nitrile benzylidène-hippurique (VIII, R = C_6H_5) est confirmée par son spectre infrarouge (bande CN conjuguée à 2 225 cm^{-1}, bandes amide normales), par l'absorption de brome et la décoloration du permanganate alcalin et enfin par passage à l'iminoéther X, l'ester XI et l'acide IX correspondants. Les deux derniers dérivés sont déjà décrits dans la littérature.

La réaction d'aldolisation-crotonisation que subit le nitrile hippurique en milieu acide peut s'expliquer par l'activation du méthylène sous l'influence du groupe nitrile éventuellement sous une forme sel de nitrilium.



2. *Condensation sans solvant en présence de* $ZnCl_2$ *anhydre à* 110-120°. — Dans ces conditions l'action du benzaldéhyde sur le nitrile hippurique est plus complexe. On isole, à côté de résines non identifiées, le phényl-bis-(phényl-2 benzylidène-amino-5 oxazolyl-4) méthane (V, R = C_6H_5), en partie sous forme d'un complexe avec $ZnCl_2$. Il s'agit de dérivés à poids moléculaire relativement élevé et peu solubles, mais qui présentent une remarquable stabilité thermique et qu'on peut recristalliser dans le nitrobenzène. Leur structure a été confirmée par l'hydrolyse acide, qui conduit à la libération de l'aldéhyde des groupes benzylidèneamino et la formation de l'acide α, α'-dibenzoylamino β-phénylglutarique (VI, R = C_6H_5).

3. *Condensation sans solvant en présence de* $ZnCl_2$ *à* 150°. — A cette température, le seul produit réactionnel isolé est la phényl-2 benzylidène-4 oxazolone-5 caractérisée par son point de fusion et un essai de mélange. Cette azalactone résulte vraisemblablement de la formation intermédiaire du nitrile VIII, suivie d'une hydrolyse cyclisante du groupement nitrile.

On constate donc que le nitrile hippurique en tant que premier terme dans la série des nitriles α-acylaminés réagit de façon bien particulière avec les aldéhydes aromatiques.

Partie expérimentale. — Les détails expérimentaux feront l'objet d'une très prochaine publication d'ensemble dans un autre journal. Nous résumons ci-dessous quelques caractéristiques physiques des dérivés nouveaux décrits. Les analyses élémentaires C, H, O, N, Cl concordent avec les pour-cent calculés pour les formules brutes mentionnées.

IV ($R = C_6H_5$—) : F 165-166° [litt. [3] : 165-166°]; V*a* ($R = C_6H_5$—, $C_{39}H_{28}O_2N_4$) : F 273° (% C_6H_5—CHO libéré : 33,05 %, th. : 36,1 %); V*a*, $ZnCl_2$ ($C_{39}H_{28}O_2N_4$, $ZnCl_2$) : F 343°; V*b* ($R = p$-NO_2—C_6H_4—, $C_{39}H_{25}O_8N_7$) : F 293-294°; V*b*, $ZnCl_2$ ($C_{39}H_{25}O_8N_7$, $ZnCl_2$) : F 332-334°; V*c* ($R = m$-NO_2—C_6H_4—, $C_{39}H_{25}O_8N_7$) : F 282°; VII*a* ($R = C_6H_5$, $C_{16}H_{13}ON_2Cl$) : F 150-160° *d* (pas de bande CN à 2 225 cm^{-1}; bandes $C{\equiv}\dot{N}$? à 1695 cm^{-1}, bandes amides à 1670 et 1495 cm^{-1}, bandes $\equiv\dot{N}$—H ? à 2 940, 2 730, 2 570 cm^{-1}); VII *b* ($R = p$-NO_2—C_6H_4—) $C_{16}H_{12}O_3N_3Cl$: F 190-195° *d*; VIII *a* ($R = C_6H_5$, $C_{16}H_{12}ON_2$) : F 164-165° (bandes CN à 2 225 cm^{-1}; amides à 1665, 3 250 et 1510 cm^{-1}); VIII*b* ($R = p$-NO_2—C_6H_4—, $C_{16}H_{11}O_3N_3$) : F 215-216°; IX ($R = C_6H_5$) : F 235-236° [litt. : 225° [4], mais non cristallisé; spectre infrarouge F 235° identique avec celui d'un acide préparé à partir IV]; X ($R = C_6H_5$, $C_{18}H_{18}N_2O_2$) : F 191-192°; XI ($R = C_6H_5$) : F 148-149° [litt. : 147-149° [3], [5]]; VI ($R = C_6H_5$, $C_{25}H_{22}O_6N_2$) : F 234-235°.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) J. Lichtenberger et J. P. Fleury, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 968.

(2) J. Lichtenberger et J. P. Fleury, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1320 et 1956, p. 1184.

(3) H. E. Carter et Risser, *J. Biol. Chem.*, 139, 1941, p. 255.

(4) Erlenmeyer, *Anna. Chem.*, 275, 1893, p. 8.

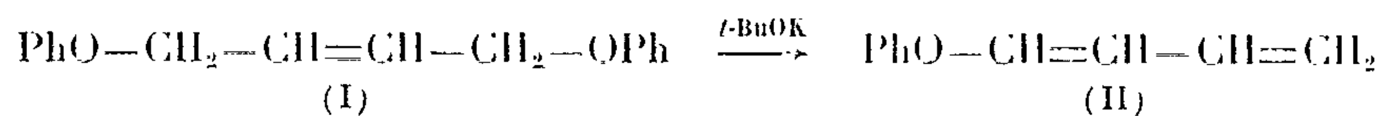
(5) E. L. Benett et E. Hoerger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5975.

(*École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 24, quai du Fossé, Mulhouse et Établissements Geigy, Huningue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des bases sur quelques diaryl-oxy-1.4 butène-2 et butynes-2.* Note (*) de M. **Marc Julia** et Mlle **Michèle Baillargé**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La transposition prototropique d'éthers de phénols éthyléniques et acétyléniques a été étudiée. Il se forme des systèmes conjugués.

La transposition facile des éthers de phényle et d'allyle ou de méthyl-allyle [1], sous l'action du *t*-butylate de potassium, nous a incités à examiner le comportement de composés apparentés dans les mêmes conditions :



$$PhO-CH_2-CH=CH-CH_2-OPh \xrightarrow{t\text{-BuOK}} PhO-CH=CH-CH=CH_2$$
(I) (II)

Le diphénoxy-1.4 butène-2 cis, F 30° [2] chauffé 15 h à 120° dans un tube scellé avec du *t*-butylate de potassium a donné un liquide $É_{20}$ 103-104°, n_D^{22} 1,5630, $C_{10}H_{10}O$ à qui nous attribuons la formule du phénoxy-1 butadiène-1.3.

En effet : l'analyse montre la perte des éléments du phénol; le spectre ultraviolet montre une absorption $\lambda_{max} = 250$ mμ, $\varepsilon = 25\,500$; on obtient en milieu acide la dinitrophénylhydrazone du crotonaldéhyde F et $F_{mél}$ 190-191°; par hydrogénation catalytique on absorbe 2 moles d'hydrogène et obtient le phénoxy-1 butane identifié à un échantillon authentique par les dérivés *p*-sulfamidés F et $F_{mél}$ 103°; enfin, la réaction de Diels-Alder n'a pas donné de résultat positif avec l'anhydride maléique, mais avec le tétracyanoéthylène il s'est facilement formé un composé d'addition F 126°, $C_{16}H_{10}N_4O$.

Le diphénoxy-1.4 butène-2 trans, de F 88°, traité dans les mêmes conditions a donné aussi le phénoxybutadiène (spectres infrarouges identiques).



$$PhO-CH_2-C\equiv C-CH_2-OPh \rightarrow PhO-CH=CH-CH=CH-OPh$$
(III) (IV)

Le diphénoxy-1.4 butyne-2 (III) [3] chauffé de la même façon avec le *t*-butylate de potassium a donné le diphénoxy-1.4 butadiène-1.3 (IV) $É_{0,25}$ 150-155°, F 54° (du méthanol), $C_{16}H_{14}O_2$, $\lambda_{max} = 260$ mμ, $\varepsilon = 43\,000$.

En effet : en milieu acide, on obtient la bis-dinitrophénylhydrazone du dialdéhyde succinique F 285-290° (du diméthylformamide); l'hydrogénation catalytique après absorption de 2 moles d'hydrogène donne le diphénoxy-1.4 butane F et $F_{mél}$ 96-97°.

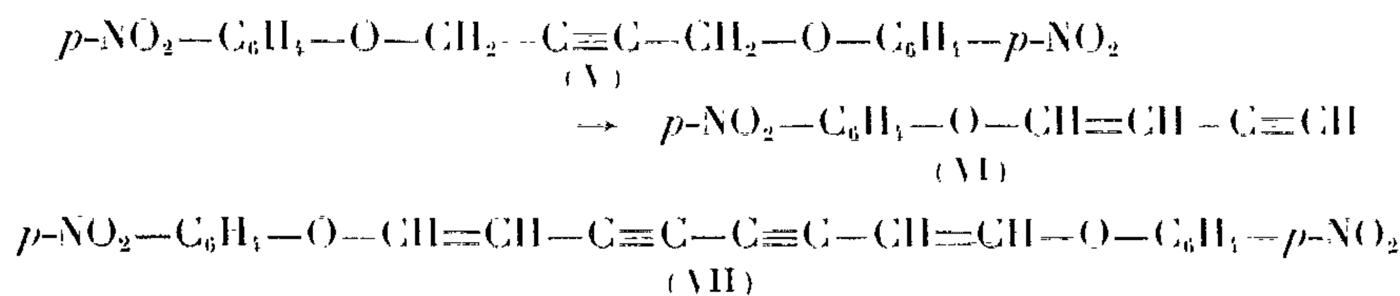
La réaction de Diels-Alder avec le tétracyanoéthylène a donné le composé d'addition attendu, F 160-161° (de la ligroïne), $C_{22}H_{14}N_4O_2$.

Par chauffage prolongé dans du benzène en présence d'un peu d'hydroquinone le composé F 54° s'est transformé en un isomère F 94°, du méthanol, $C_{16}H_{14}O_2$, $\lambda_{max} = 262$ mμ, ε = 40 000.

Le même produit a été obtenu en exposant le diphénoxybutadiène de F 54° à la lumière solaire dans le cyclohexane en présence de traces d'iode.

Par hydrogénation catalytique, il absorbe 2 moles d'hydrogène et donne le diphénoxy-1.4 butane comme son isomère. Il ne donne pas de composé d'addition avec le tétracyanoéthylène.

Nous avions remarqué (¹) que la transposition allyl-propénylique des éthers de phénol s'effectue plus facilement avec le *p*-nitrophénol qu'avec le phénol.



Le di-*p*-nitrophénoxy-1.4 butyne-2, F 197° (de l'acide acétique) a été préparé à partir de *p*-nitrophénol et de dichloro-1.4 butyne dans l'acétone et traité de même par le *t*-butylate de potassium. Nous avons obtenu principalement un produit F 99° (du méthanol,) $C_{10}H_7NO_3$, $\lambda_{max} = 230$ et 305 mμ, ε = 13 200 et 12 350.

Le spectre infrarouge montre une bande à 3 300 cm⁻¹ et le composé donne la réaction des acétyléniques vrais avec le nitrate d'argent ammoniacal. Il s'agit donc du *p*-nitrophénoxy-1 butène-1 yne-3 (VI). L'hydrolyse acide donne le *p*-nitrophénol. L'hydrogénation catalytique n'a permis d'isoler que le *p*-aminophénol, sous forme de chlorhydrate, identifié à un échantillon authentique. L'oxydation à l'air du dérivé cuivreux a donné le produit de doublement (VII), F 178°, $C_{20}H_{12}N_2O_6$, $\lambda_{max} = 259$ et 322 mμ, ε = 25 700 et 27 000. L'hydrogénation catalytique donne le bis-*p*-aminophénoxy-1.8 octane F et $F_{mél}$ 126°.

Le *p*-nitrophénoxy-1 butène-1 yne-3 (VI), F 99° est accompagné d'un peu d'un isomère F 58°, $C_{10}H_7NO_3$, $\lambda_{max} = 231$ et 306 mμ, ε = 17 000 et 15 500 qui a été doublé en isomère de (VII), F 116° (du méthanol), $C_{20}H_{12}N_2O_6$, $\lambda_{max} = 258$-368 mμ, ε = 40 600 et 50 760.

Il s'agit vraisemblablement de stéréoisomères au niveau de la double liaison.

Par hydrogénation en présence du catalyseur de Lindlar, le *p*-nitrophénoxybuténynе de F 99° a donné, après absorption d'une molécule d'hydrogène, le *p*-nitrophénoxybutadiène F 29°, $\lambda_{max} = 230$ et 312 mμ,

ε = 14 550 et 14 750. En milieu acide, on obtient la dinitrophénylhydrazone du crotonaldéhyde. La réaction du Diels-Alder donne le composé d'addition avec le tétracyanoéthylène, F 184-185° du benzène $C_{16}H_9N_5O_3$.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) M. Julia et M. Baillarge, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2793.

(2) B. W. Horrom et H. E. Zaugg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1957, p. 1754.

(3) A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 1009.

(*Service de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure des phases mésomorphes du stéarate de magnésium.* Note (*) de MM. **Pierre Spegt** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Jean Wyart.

Cette Note décrit brièvement les résultats d'une étude du stéarate de magnésium $[CH_3-(CH_2)_{16}-COO]_2Mg$, à température élevée; cette étude fait partie d'un travail d'ensemble sur la structure des phases mésomorphes des savons alcalino-terreux et, plus particulièrement, sur l'état d'organisation des groupes polaires dans ces colloïdes.

Nous avons utilisé, dans notre étude, la technique de diffraction de rayons X décrite ailleurs [(1), (2)]. Le stéarate de magnésium nous a été donné par la Chemische Werke Otto Bärlocher (Munich). Nous l'avons soigneusement purifié en le lavant à l'alcool bouillant et à l'éther, puis desséché à 110°C, sous vide. Le savon pulvérisé était alors gardé à l'abri de l'humidité.

Les diagrammes de rayons X obtenus sont semblables à ceux que nous avons décrits dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)]. Ils peuvent être classés en trois familles distinctes dénotées A, B, C sur la figure, chacune caractéristique d'une phase bien déterminée.

La phase A, qui existe à des températures inférieures à 110°C, est une phase cristalline. Elle possède une structure lamellaire, les molécules étant disposées en feuillets de 47,5 Å d'épaisseur. Nous avons déjà rencontré une structure analogue dans l'étude du stéarate de calcium (1).

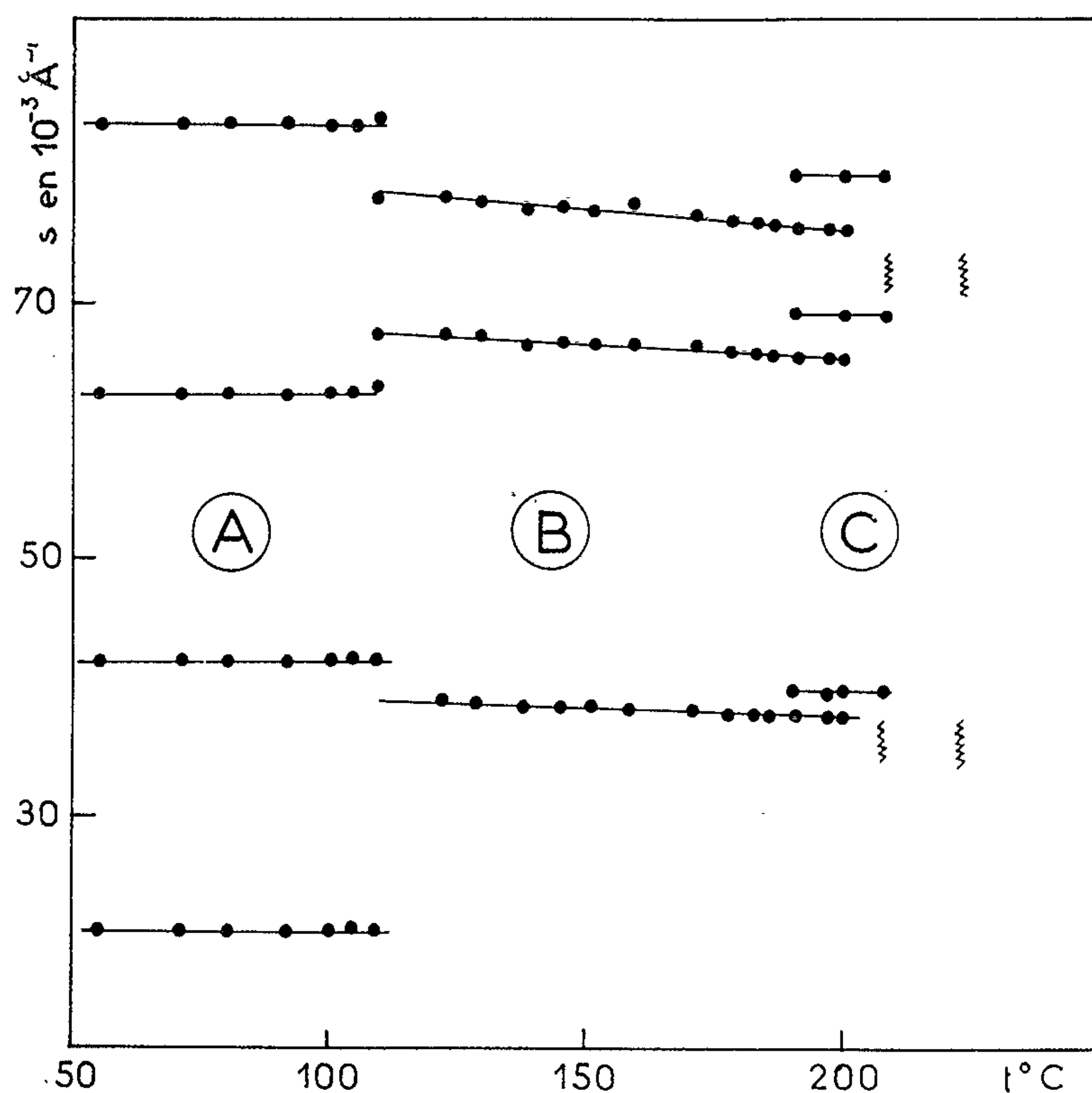
La phase B s'étend de 110 à 190°C. Elle est caractérisée par des raies de diffraction fines centrales dont les espacements sont dans les rapports successifs 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$; nous sommes en présence d'un réseau hexagonal bidimensionnel de côté $d = 30{,}4$ Å à 190°C. Aux grands angles, une seule bande diffuse à $s = 1/4{,}5$ Å^{-1} ($s = 2 \sin \theta/\lambda$) montre que les chaînes paraffiniques des molécules de savon ont une configuration chaotique (2).

La phase C possède les mêmes caractéristiques que la phase B. Son réseau est également hexagonal, seule la valeur du paramètre structural est différente : $d = 28{,}9$ Å. Le domaine d'existence de cette phase est restreint : elle apparaît le plus souvent en démixtion (4) avec la phase B et la proximité du point de fusion du savon rend son isolement difficile. Nous avons vérifié que cette phase ne pouvait résulter d'une décomposition partielle du savon avant la fusion en mettant en évidence la réversibilité de la transition phase B-phase C.

Nous avons observé, pour des échantillons contenant des traces d'humidité, la présence, entre 110 et 120°C, d'une phase également hexagonale de paramètre $d = 40{,}4$ Å, en démixtion avec la phase B. Cette phase n'apparaît pas pour des échantillons soigneusement desséchés et ne se manifeste

pas quand on étudie la succession des phases par refroidissement. Sa présence peut donc être attribuée à un hydrate de savon.

L'importance du domaine d'existence de la phase B nous a permis de l'étudier de façon détaillée. L'observation de l'intensité des raies de diffraction suggère la structure suivante : les groupes salins du savon sont localisés dans des cylindres indéfinis, parallèles et équidistants, placés aux nœuds du réseau hexagonal; les chaînes paraffiniques occupent l'espace entre les cylindres. La dimension de la maille, déterminée en mesurant les espacements des raies de diffraction, varie peu en fonction de la température.



Son coefficient de dilatation est de l'ordre de 2.10^{-4} par degré. Cette quasi-constance du paramètre est un indice que les groupements salins sont engagés à l'intérieur des cylindres dans un édifice figé, proche de l'état cristallin [*cf.* les phases en « rubans » des savons de sodium ([3])]; dans le cas contraire, l'augmentation de la température, qui accroît l'agitation des chaînes hydrocarbonées, se traduirait par une contraction sensible de la maille.

S'il ne nous est pas possible de déterminer le mode d'assemblage des groupes polaires à l'intérieur des cylindres ainsi que la coordination des ions métalliques, du moins pouvons-nous préciser leur distribution en calculant le nombre n d'ions métalliques par unité de longueur et le rayon R des cylindres.

Pour déterminer n, nous avons été amenés à mesurer la densité du stéarate de magnésium à 150°C. Nous ne décrirons pas ici la technique utilisée; étant donné la difficulté expérimentale de la mesure nous nous sommes contentés d'une précision de l'ordre de 1 %.

Si l'on note :

δ la densité du savon à 150°C;
d le côté de la maille hexagonale;
M la masse moléculaire du savon;
N le nombre d'Avogadro
un calcul simple donne

$$n = \frac{\sqrt{3}\,\mathrm{N}\,d^2\delta}{2\,\mathrm{M}}.$$

Nous avons trouvé pour δ la valeur $0,87_1$ g/cm^3, ce qui conduit à $0,68_3$ ion métallique par angström.

Pour la détermination de R, nous avons placé la frontière entre groupes polaires et régions paraffiniques des molécules de savon, à mi-chemin entre l'atome de carbone du groupe carboxylique et l'atome de carbone adjacent de la chaîne. Connaissant la densité du savon et celle de la région paraffinique ([5]), nous avons déterminé la densité δ_p de la région polaire. Un calcul immédiat donne alors le rayon des cylindres :

$$\mathrm{R} = \left(\frac{n\,\mathrm{M}_p}{\mathrm{N}\,\pi\,\delta p}\right)^{\frac{1}{2}},$$

M_p, masse moléculaire de la partie polaire.

Le calcul conduit à un rayon de $3,2 \pm 0,3$ Å.

(*) Séance du 13 juin 1962.

([1]) P. A. Spegt et A. E. Skoulios, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2199.

([2]) V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios et F. Husson, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 660.

([3]) A. E. Skoulios et V. Luzzati, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 278.

([4]) Cette apparente contradiction avec la règle des phases de Gibbs peut s'expliquer par la viscosité élevée du système qui ralentit l'établissement de l'équilibre.

([5]) Résultats non publiés (à paraître).

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

GÉOLOGIE. — *Quelques considérations paléogéographiques et paléontologiques sur le Néocomien du Dévoluy (Hautes-Alpes).* Note (*) de MM. **Jean-Charles Fontes** et **Jacques Sornay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au Nord-Ouest de Gap, le synclinorium du Dévoluy constitue une unité géographique fort bien délimitée par une couronne de falaises correspondant au relèvement périphérique des calcaires sénoniens dont l'épaisseur est de 700 m à l'Obiou.

Les niveaux sous-jacents ne s'observent facilement qu'à l'extérieur de la cuvette, sous la falaise sénonienne.

Cependant, dans la région de la Cluse en Dévoluy, la haute vallée de la Béoux recoupe, suivant l'axe du dôme de la Cluse, les terrains jusqu'au Jurassique supérieur. Les flancs du dôme, profondément affouillés par les torrents tributaires de la Béoux, permettent l'observation facile des niveaux du Néocomien, épais en cet endroit de près de 500 mètres.

P. Lory ([1]) avait déjà remarqué que les dépôts étaient nettement plus marneux et plus fossilifères dans cette zone que dans les autres affleurements de terrains néocomiens. Il avait été ainsi amené à parler de « l'intercalation vaseuse de la Cluse » au Crétacé inférieur.

Les études récentes, effectuées en particulier par l'un de nous (J.C.F.) ([2]) sous la direction de L. Glangeaud, ont apporté des données tectoniques nouvelles, tout en confirmant l'essentiel de la stratigraphie de P. Lory.

La région de la Cluse en Dévoluy constitue effectivement un domaine paléogéographique bien individualisé au Crétacé inférieur et caractérisé par l'épaisseur des dépôts, leur caractère marneux et leur richesse en faune.

En remontant la Béoux, à 1 km à l'Ouest du village de la Cluse, on observe sur la rive droite, au niveau d'un pont sur le torrent, le contact Tithonique-Berriasien (feuille n° 5 au 1/20 000e de Saint-Bonnet). Ce contact se situe à l'emplacement de l'intersection de deux axes anticlinaux et l'importance de la tectonique à cet endroit rend vain tout essai de coupe complète. Les couches sont affectées de laminages et d'accidents dont seules les couches de passage du Jurassique au Crétacé ont été préservées.

Au-dessus des calcaires clairs sublithographiques à silex noirs du Tithonique, on trouve un calcaire également clair mais sans silex, dont la cassure également esquilleuse présente, sur un fond plus terne des taches noires ou bleuâtres caractéristiques.

Les fossiles, nombreux, se détachent mal, mais les premiers niveaux du Berriasien ont quand même fourni : *Berriasella chocueracensis* Toucas, *Berriasella oppeli* Kilian.

La microfaune ([3]) est également caractéristique par ses riches associations de Calpionelles et notamment : *Calpionella alpina* Lorenz, *Calpionella*

elliptica Cadish, *Calpionella intermedia* Durand-Delga, *Tintinnopsella carpathica*, (Murg. et Fil.), associées à des Radiolaires, des Fibrosphères et des Nannoconus. Le même gisement a fourni également plusieurs fragments de coquilles d'Inoceramés. La coquille, mince, de teinte brun clair, de dimensions n'excédant pas 3 cm de long sur 1,5 de large, possède une ornementation comparable à celle de formes beaucoup plus récentes. En effet tous les échantillons recueillis évoquent une espèce du Cénomanien moyen : *Inoceramus virgatus* Schlüt.

Environ 500 m au Nord du hameau abandonné de Voran, la Béoux reçoit un petit affluent, au niveau du lieu dit les « Pierres taillées ». A 300 m au Nord du confluent, le lit de ce torrent recoupe des niveaux beaucoup plus élevés dans le Berriasien. En particulier, sur la rive gauche les bancs calcaires perdent de l'importance au profit des bancs marneux; le calcaire est gris sale en cassure et présente en patine une vermiculation ocre sur fond blanchâtre, caractéristique.

Les Ammonites sont nombreuses : *Phylloceras cf. ptychoicum* Oppel, *Berriasella sp. ex. gr. richteri* Quenst., *Berriasella gr. ciliata* Schu., associées à *Pseudobelus bipartitus* Blainv., des Gastéropodes, des Brachiopodes, des becs de Nautiles.

Associées également à cette faune berriasienne, on trouve encore des fragments de coquilles d'Inocérames présentant le même aspect que celles fournies par la base de la série. Les formes évoquent encore des espèces du Cénomanien moyen et en particulier : *Inoceramus cripsi* Mant.

Quelques mètres plus haut apparaissent les premières Ammonites pyriteuses dont on admet que la présence caractérise le Valanginien et également associés aux débris pyriteux, il est fréquent de rencontrer des fragments bruns caractéristiques de coquilles d'Inocérames.

En revanche, ces formes n'ont pas été retrouvées au-dessus de la zone de passage Berriasien-Valanginien.

Dans la suite des études de terrain, ces niveaux ont bien souvent montré des débris de coquilles analogues; le fait n'est pas resté isolé puisque dans la région de Tréminis les mêmes organismes ont été signalés dans les mêmes niveaux ([4]).

Il est à noter que les fossiles se présentent en général sous forme de moules internes en calcaire marneux ou en pyrite. Ceci est vraisemblablement dû à la pauvreté en calcium de l'eau de mer dans cette sorte de réserve biologique profonde.

Il convient de souligner que la méconnaissance des Inocérames dans ce niveau est certainement due au fait que la fragilité de leur coquille ne permet de les retrouver le plus souvent qu'à l'état de fragments.

Quoi qu'il en soit, ces organismes prendraient dans cette région le relai entre les formes du Jurassique et celles bien connues du Crétacé moyen; l'un de nous (J. S.) donnera ultérieurement les résultats de l'analyse paléontologique qu'il a entreprise de ces espèces non décrites.

Indépendamment de ces Inocérames, les seuls fossiles en calcite de ce domaine sont les Belemnites et les *Aptychus*, mais les Belemnites ne présentent pas le même intérêt que les *Aptychus*. Ceux-ci, en effet, dont la superposition stratigraphique est actuellement bien définie, constituent un matériel de choix pour les techniques de géologie isotopique appliquées aux déterminations des paléotempératures. En particulier, leur nombre et leur variété justifient l'étude qui sera entreprise prochainement (J. C. F.) en ce sens et portera sur l'ensemble du Crétacé inférieur de la région.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) P. LORY, *Bull. Soc. Geol. Fr.*, (3), 26, 1898, p. 132-138.

(2) J. C. FONTES, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.

(3) Déterminations de M. Durand-Delga.

(4) G. DECLERCK, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Géographie physique et Géologie dynamique, Sorbonne et Institut de Paléontologie du Muséum, Paris.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Présence de pyroxène dans la partie Sud-Est du granite de Pouzauges (Vendée).* Note (*) de M. **Abel Brillanceau**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude du granite de Pouzauges conduit à le subdiviser en deux parties : un granite normal à amphibole et une diorite quartzique à pyroxène. Cette dernière présente une affinité avec un granite charnockitique et paraît correspondre à la granitisation en zone profonde du Briovérien inférieur constitué de roches basiques du type dolérite diabase.

Une modification importante dans la cartographie du granite de Pouzauges a été signalée dans une Note précédente [1]. On peut distinguer de part et d'autre d'une mince bande de micaschistes :

1° Au Nord-Ouest, un batholite d'allongement principal Est-Ouest englobant Pouzauges, Saint-Michel-Mont-Mercure, La Pommeraie, Saint-Mesmin.

2° Au Sud-Est, un massif d'allongement d'abord Est-Ouest (Les Moutiers, Menomblet, Saint-Jouin-de-Milly, Moncoutant) prolongé par une bande étirée de direction armoricaine jusqu'à Parthenay. L'étude pétrographique et chimique de ces deux massifs montre qu'ils sont nettement distincts.

Le granite de Pouzauges présente macroscopiquement quartz, orthose plagioclase et biotite abondants, avec hornblende assez rare et accessoirement sphène et zircon. Une analyse chimique effectuée sur un échantillon de type moyen, provenant de la Grimaudière, commune de Pouzauges, a donné les résultats suivants :

SiO_2........	72,80	K_2O........	3,30
Al_2O_3.......	13,00	TiO_2.......	0,30
Fe_2O_3......	1,20	P_2O_5.......	0,15
FeO........	2,50	MnO.......	0,05
MgO.......	0,95	H_2O^+.......	0,55
CaO........	1,60	H_2O^-......	0,05
Na_2O.......	3,05		
			99,50

Paramètres C. I. P. W. Lacroix :

$p = 1'$, $q = 3'$, $r = 2$, $s = 3$, $h = 2$, $k = 1$, $l = 1$, $m = 1$.

Paramètres de Niggli :

$Si = 385,07$, $alk = 26,66$, $al = 40,31$, $k = 0,41$, $fm = 23,81$, $mg = 0,32$, $c = 9,20$, $ti = 0,12$, $p = 0,03$

Il s'agit donc d'un granite calco-alcalin monzonitique normal. Ce faciès est assez constant; tout au plus doit-on signaler des variations dans la teneur en biotite et par endroits une plus grande abondance de hornblende lui donnant une teinte plus sombre.

Le massif granitique du Sud-Est est constitué par une roche d'aspect vert foncé et de texture grenue équante. Au microscope on observe :

hornblende verte dominante;

plagioclases du type andésine (An 40), en lattes, fortement zonés;
feldspaths potassiques perthitisés rares;
biotite et quartz peu abondants;

pyroxène du type augite-diopside (3 à 4 %) en granules, ainsi que de très rares cristaux à extinction droite du type hypersthène; sphène abondant, apatite, magnétite et zircons plus rares.

La présence de pyroxène dans ce granite lui confère un caractère charnockitique; cependant la basicité relative du plagioclase et la rareté du quartz nous obligent à le définir comme une diorite quartzique à pyroxène. De plus, on observe très souvent entre les cristaux de quartz de minces liserés d'un pigment rouge qu'on retrouve également dans leurs craquelures internes. Optiquement ce minéral est très proche de la limonite; il paraît d'autre part localisé dans le quartz et ne se trouve qu'exceptionnellement dans les feldspaths : il tend à donner à la roche un faciès malgachitique caractérisé en affleurement par une couleur verte d'allure fissurale. Si ce dernier phénomène est rare, on peut affirmer par contre que le faciès à pyroxène est très généralisé dans cette partie du granite.

Le massif a des contacts très francs avec la série du Briovérien qu'il métamorphise; il est du type circonscrit. Ses modestes dimensions ne permettent pas de le comparer aux ensembles charnockitiques connus dans le monde ([2]). Le pyroxène dominant est de l'augite diopside et ne permet pas d'en faire une charnockite *sensu stricto*. La forme extérieure de ce minéral en granules montre que ce sont des résidus dont certains sont encore groupés en plages présentant la forme minéralogique primitive : ces « fantômes » sont rares. Le pyroxène est donc antérieur à la granitisation.

Cependant, sans être une charnockite de définition, ce granite semble présenter un caractère que certains auteurs ont avancé pour tenter d'expliquer la formation de ces roches assez exceptionnelles : leur mise en place dans une zone profonde ([3]). Dans la partie pyroxénique du granite, en effet, les enclaves, de type doléritique, sont nombreuses et de petites dimensions; elles sont par contre très grandes (plusieurs dizaines de mètres) dans le granite de Pouzauges pourtant en position anticlinale démontrée ([4]) et constituées de roches cornées banales. L'assimilation — ou hybridation de P. K. Gosh ([5]) — paraît plus complète pour le granite à pyroxène et suggère l'action des processus de granitisation à une profondeur plus importante.

Si nous replaçons les roches étudiées dans leur contexte régional, il apparaît comme l'a déjà noté G. Mathieu [([6]), ([7])] que les alignements des roches basiques de la base du Briovérien en direction sud-armoricaine à travers le bocage vendéen peuvent permettre d'expliquer d'une façon simple la pétrographie complexe de ce massif granitique. Le granite de Pouzauges d'allongement principal Est-Ouest se serait mis en place dans

le Briovérien schisto-gréseux, tandis que la partie Sud-Est correspondrait à la granitisation assez profonde de la série basique du Briovérien inférieur pour aboutir à une diorite quartzique à pyroxène.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) G. MATHIEU et A. BRILLANCEAU, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2625.

(2) H. RADIER, *Bull. Serv. Géol. et Prosp. minière A. O. F.*, 1, 1957, p. 123-128.

(3) J. BUGGE, *Norske Videnskapsakad Avhandlinger*; I. *Metam. Natur.*, Klasse 13, 1946, p. 32-38; H. RAMBERG, *Econ. Geol.*, 43, n° 7, 1948, p. 553-570.

(4) G. MATHIEU, *Bull. Serv. Carte Gol. France*, n° 553, 1957, p. 40-41.

(5) P. K. GOSH, *Rec. Geol. Surv. India*, 75, 1941; Prof. paper n° 15.

(6) G. MATHIEU, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 437.

(7) G. MATHIEU, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 635.

(*Institut de Géologie et d'Anthropologie préhistorique de Poitiers.*)

STRATIGRAPHIE. — *Note préliminaire sur la série néogène de la Sierra de Carrascoy (provinces de Murcia et d'Alicante, Espagne).* Note (*) de M. **Gérard Demarq**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'origine de cette étude remonte à l'excursion géologique organisée par A. Almela, Directeur de l'Institut géologique et minier d'Espagne, à la fin du colloque sur le Néogène méditerranéen de Sabadell-Madrid en septembre 1961. Il nous avait été donné d'observer, dans la région Sud-Est de Murcia, une série apparemment marine et continue, dont la base est assurément vindobonienne et le sommet probablement pliocène. Un examen détaillé de ces formations sur le plan purement stratigraphique devait être particulièrement intéressant car on ne connait actuellement, sur le pourtour de la Mésogée, aucune série marine fossilifère qui soit intermédiaire entre le Miocène et le Pliocène. Un travail d'équipe a alors été prévu, comportant le relevé sur le terrain de plusieurs coupes sériées, puis l'étude, par divers spécialistes du Néogène, des faunes et microfaunes correspondantes.

La première étape de cette investigation, la plus rapide et la plus facile, est terminée. Elle a été menée en collaboration avec E. Trigueros-Molina de Madrid (sept coupes sériées). La présente Note a pour but de présenter les grands traits de cette étude dans son contexte stratigraphique et régional. Le résultat définitif, qui sera essentiellement fonction des déterminations en cours, sera présenté lors de la session du 3e Colloque du Néogène méditerranéen qui doit se tenir à Berne (Suisse) dans l'été 1963.

La question des équivalents marins du Miocène terminal, liée à la recherche d'un passage d'assises marines continues entre le Miocène et le Pliocène, a fait depuis longtemps l'objet de nombreuses recherches. Elles ont donné lieu à bien des contestations et des discussions, encore d'actualité, dont on trouvera un aperçu dans les Ouvrages récents de R. Laffite ([1]), G. Denizot ([2]), G. Demarcq [([3]), ([4]), ([5]), etc.] La solution consiste à découvrir dans le bassin mésogéen occidental, si elles existent, des formations marines fossilifères et sans lacunes représentant le Miocène supérieur et le Pliocène. Il semble que ce soit le cas dans la région Sud-Est de Murcia. Il y aurait alors la possibilité de définir, par le choix judicieux d'un stratotype, l'étage marin équivalent aux formations continentales du Miocène terminal. Le Messinien de R. Selli ([6]) est en effet, de l'avis même de l'auteur, trop peu représentatif : prédominance des faciès sursalés, absence de macrofaune marine. Quant au terme lui-même, il reste entaché depuis Ch. Mayer ([7]) d'un sens pliocène *pro parte*.

Néanmoins il est possible que nos connaissances actuelles sur l'évolution des faunes néogènes ne permettent pas de maintenir un étage spécial pour le Miocène terminal, tel un « Murcien » éventuel. Les faunes du Tortonien

classique (Tortona, Cabrières d'Aigues, San Paul d'Ordal, Baden, Afrique du Nord, Turquie, etc.) renferment déjà en effet une part notable d'éléments pliocènes. Celles qui existeraient dans le Miocène terminal pourraient bien n'être pratiquement pas distinguables des faunes tortoniennes : chronostratigraphiquement plus récentes mais biostratigraphiquement analogues. Dans ce cas, il conviendrait de garder au Tortonien le sens que lui avait donné en premier lieu Ch. Mayer ([8]), comportant équivalence de tout le Miocène supérieur. Ceci simplifierait fort heureusement, ainsi que le souhaite G. Denizot ([2]), les problèmes de nomenclature et de corrélation stratigraphiques.

Le Néogène de la Sierra de Carrascoy et de ses abords avait été schématiquement décrit par P. Fallot ([9]). Mais une étude stratigraphique était à entreprendre méthodiquement à partir de ces préliminaires.

La série débute sur le Trias par une grande épaisseur de marnes et de grès (400 à 700 m) localement conglomératiques à la base : on l'attribue en gros à l'Aquitanien-Burdigalien. Sur ce Miocène inférieur repose en discordance un second ensemble de formations, lesquelles font l'objet de la présente étude et sont d'âge miocène supérieur ou miocène supérieur-pliocène. Ces terrains sont disposés suivant une structure anticlinale simple favorable à leur étude stratigraphique. Viennent d'abord, discordants sur le Trias ou sur le Miocène inférieur, d'épais conglomérats (300 m) que nous avons définis dans la Sierra de *Columbares*; seule leur partie supérieure gréseuse est localement fossilifère. Ces conglomérats passent latéralement vers l'Est à des grès grossiers, puis à des marnes gréso-sableuses (marnes et grès roux du *Pujalvarez*) à faune rare. Ce « Vindobonien » se poursuit par un puissant ensemble marneux, à bancs plus marno-calcaires ou plus sableux par place (marnes de *Torremendo*, 300 à 500 m); dans leur moitié supérieure notamment ont été récoltées des faunes assez variées. Ensuite se développe un banc dur gréseux, devenant latéralement molassique et fossilifère : molasse des *Villares* (15 à 30 m). Ce banc, ainsi que la partie supérieure des marnes de Torremendo, seraient déjà pliocènes si l'on s'en rapporte aux corrélations qu'ont déjà permis quelques prélèvements de microfaune (campagne hydrogéologique de l'Institut géologique et minier de Madrid). La série se poursuit, toujours en continuité, par des marnes à huîtres (50 m), des grès jaunes (15 m), puis des marnes ou des grès blancs (15 m). Ces derniers, de faciès continental, passent progressivement vers le haut à des marnes rouges grumeleuses (30 m) que coiffent des grès jaunâtres (15 m). Ce dernier ensemble est rapporté dans toute la région au Pliocène supérieur continental.

Seuls les verdicts apportés par le dépouillement des diverses faunes (Pectinidés, Ostréidés, autres Lamellibranches, Gastéropodes, Echinodermes, Polypiers, Foraminifères) vont permettre, dans le cadre de cette étude stratigraphique, d'aboutir à des datations relatives. Il sera ainsi possible de fixer les caractères, les relations et les limites du Miocène

supérieur marin dans ce secteur de la Mésogée, et par là, d'éclairer utilement le problème plus général que posent les formations de cet âge à l'échelle de tout le bassin méditerranéen.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) R. LAFFITTE, *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord*, 39, 1948, p. 31-56.

(2) G. DENIZOT, *Sur la convenance de rétablir le Tortonien dans son acceptation première comportant équivalence de tout le Miocène supérieur* (*Congr. Soc. Sav.*, Aix-Marseille, 1958, *Coll. Miocène*, p. 139-142).

(3) G. DEMARCQ, *Contributions à l'étude des faciès du Miocène de la vallée du Rhône* [*C. R.* 1er *Coll. Néogène Méditer.*, Vienne (Autriche), 1959, p. 93-104].

(4) G. DEMARCQ, *Les faciès du Miocène supérieur et du Pliocène inférieur et la limite Miocène-Pliocène dans la vallée du Rhône* [*C. R.* 2e *Coll. Néogène Méditerr.*, Sabadell (Espagne), 1961] (sous presse).

(5) G. DEMARCQ, *Étude stratigraphique du Miocène rhodanien* (*Thèse Sc.*, Paris, nº 4723, 1962, 405 pages ronéo).

(6) R. SELLI, *Giorn. Géol. Ann. del Mus. géol. di Bologna*, (2), 28, 1960, p. 1-33.

(7) CH. MAYER, *Tableau synchronistique des terrains tertiaires supérieurs*, 4e éd., Manz., Zürich, 1868.

(8) CH. MAYER, *Tableau synchronistique des terrains tertiaires de l'Europe*, Hofer, Zürich, 1865.

(9) P. FALLOT et M. GIGNOUX, *Contributions à la connaissance des terrains néogènes et quaternaires marins sur les côtes méditerranéennes d'Espagne* (*C. R.* 14e *Congrès Géol. intern.*, Madrid, 1926).

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

GÉOCHIMIE. — *Dosage de quelques oligoéléments dans les matériaux géologiques par irradiation neutronique et chromatographie sur papier*. Note (*) de M. **René Coulomb**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous proposons deux méthodes d'analyse d'oligoéléments (Mn, Cu, Sc, Co, Ga, W, Ta, Th, U) dans des matériaux géologiques complexes. Leur principe est d'associer l'efficacité des séparations par chromatographie sur papier à la grande sensibilité de l'activation neutronique.

La caractéristique des matériaux géologiques est leur complexité. Dans une matrice composée d'une douzaine d'éléments majeurs, on est certain de trouver à des teneurs variables l'ensemble des éléments de la classification périodique.

L'irradiation neutronique s'est révélée un outil de choix, malheureusement les méthodes non destructives, fréquemment utilisées dans des problèmes de contrôles bien précis sur des matériaux synthétiques (alliages, céramiques), ne peuvent être généralisées aux dosages d'éléments en trace dans les matériaux naturels (roches, sols, sédiments). Des séparations radiochimiques sont indispensables, elles sont souvent laborieuses et lentes.

La chromatographie sur papier, développée par Lederer et Pollard [(1), (2)] a été largement utilisée au Service de Minéralogie.

Des séparations quantitatives à l'échelle de 10^{-9} g peuvent être facilement réalisées pour la plupart des éléments avec des moyens matériels souvent très simples. Les méthodes que nous décrivons dérivent de séparations classiques de chromatographie sur papier (3).

Schéma 1 : *Radioéléments à vie moyenne ou longue*. — Les échantillons finement broyés (100 à 500 mg) sont irradiés en même temps qu'un étalon constitué de silice en poudre additionnée de quantités connues des éléments à doser pendant une semaine dans un flux de neutrons thermiques de 10^{12} neutrons/cm^2.s.

En fin d'irradiation, l'activité due au sodium est plusieurs milliers de fois supérieure à celle des oligoéléments à doser. Une séparation chimique rapide est donc nécessaire si l'on veut atteindre les corps à vie moyenne (10 à 20 h). Les échantillons sont attaqués par un mélange fluoperchlorique et repris par 10 ml de HF à 20 %.

La chromatographie sur papier (3) est effectuée sur 0,2 ml de solution fluorhydrique (mode opératoire décrit pour le tantale). Le chromatogramme est découpé en trois bandes qui sont placées sur un support en plexiglas selon une géométrie parfaitement définie.

a. le front contient le ^{182}Ta (111 jours), qui est compté en β ou γ;

b. la bande entre un R_f de 0,85 et 0,1 contient ^{187}W (23,9 h), dosé par décroissance sur le pic à 680 keV et ^{233}Pa (27,4 jours), descendant de ^{233}Th, dosé sur le pic à 310 keV;

c. la troisième bande est rejetée.

Les fluorures sont chassés de la solution fluorhydrique par H_2SO_4 et l'on reprend par 10 ml de HCl M. Une nouvelle chromatographie est effectuée sur 0,2 ml (mode opératoire pour Ni, Co, Cu) (3).

Le chromatogramme est découpé en cinq bandes :

a. le front contenant Zn, Ga, Fe :

— ^{69}Zn (13,8 h) a une section de capture médiocre et n'est généralement pas visible,

— ^{72}Ga (14,3 h) est dosé en présence de fer par la mesure de décroissance sur le pic à 830 keV;

b. bande contenant ^{64}Cu (12,9 h) : dosage sur le pic à 510 keV;

c. bande contenant ^{60}Co (5 ans) : dosage sur le pic à 1,17 ou 1,33 keV. Cette bande découpée entre le front Co inclus et le front Mn exclu contient également Pa (27 jours) et Np (2,3 jours), dont on peut envisager le dosage par l'étude du rapport Pic 90-100 keV (Pa + Np)/Pic 390 keV (Pa) à 2 ou 3 jours d'intervalle;

d. bande découpée entre Mn inclus et Ni exclu : ^{46}Sc (85 jours), dosé sur le pic à 890 keV. Cette bande est légèrement contaminée par le Na, ce qui n'est pas gênant car il suffit d'attendre 2 ou 3 jours pour qu'il disparaisse;

e. bande Ni : elle contient La et Cr, visibles après disparition de Na, mais n'est pas exploitée.

Schéma 2 : Radioéléments à vie moyenne ou courte. — L'échantillon est attaqué, puis chromatographié simultanément avec un étalon et un blanc sur des papiers Wathman.

Les chromatogrammes non révélés sont roulés entre deux feuilles de polythène et irradiés en pile piscine. Après irradiation, le chromatogramme est découpé suivant les fronts d'un chromatogramme-témoin non irradié, à des R_f caractéristiques.

On a pu ainsi doser Cu et Mn dans des roches, et surtout s'assurer qu'on pouvait avoir des blancs de papier acceptables. Malgré sa tendance à devenir cassant, le papier supporte l'irradiation.

Le schéma 2 est extrêmement prometteur, mais nécessite une étude approfondie des fronts de chromatographie.

Le schéma 1, plus classique et techniquement plus simple, permet de nombreuses variantes, grâce à la souplesse des séparations chromatographiques.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) POLLARD et MAC GMIE, *Chromatographic methods of inorganic analysis*, Butterworth Scientific Publication, 1959, London.

(2) E. et M. LEDERER, *Chromatography*, Elsevier, 1953.

(3) H. AGRINIER, *Bull. Soc. Fr. Minér. et Crist.*, 75, 1957, p. 181-193.

(4) J. W. WINCHESTER, *Radioactivation analysis in inorganic geochemistry. Progress in inorganic chemistry*, 2, Interscience Publishers, London, 1960.

(*Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Un crâne d'Homme ancien au Jebel Irhoud (Maroc).* Note (*) de M. **Émile Ennouchi**, présentée par M. Camille Arambourg.

Un crâne d'Homme découvert avec une faune de Vertébrés dans une poche de la mine de barytine du Jebel Irhoud. Par ses traits primitifs (calotte surbaissée, arcade sourcilière proéminente, formant un bourrelet continu énorme, prognathisme, absence de fosse canine, voûte palatine très vaste, macrodontie), par ses mensurations et ses indices, il se rapprocherait des Néandertaliens auxquels l'ensemble faunique semble également le fixer.

Dans la mine de Jebel Irhoud, située à 60 km environ au Sud-Est de Safi ($x = 170{,}6$, $y = 146{,}4$ des coordonnées de Lambert) le sulfate de baryte exploité est tiré d'une lentille disposée Nord-Sud et incluse dans les calcaires acadiens. Cette barytine peut parfois se fissurer verticalement. Une fissure a donné une poche de 8 m de haut et de 5 m de largeur maximale, avec une partie supérieure étroite, et la base élargie. Toute la cavité est remplie d'argile rouge provenant de la décomposition des calcaires de surface. La rubéfaction est due à l'oxydation du fer. L'argile contient aussi des cailloux et des ossements disloqués de squelettes d'animaux, dont ce crâne d'Homme et tout un ensemble faunique où j'ai relevé la présence de : *Rhinoceros* sp, *Equus mauritanicus* P., *Asinus africanus* S., *Canis anthus* F. C., *Gazella atlantica* B., *Gazella cuvieri* O., *Gazella dorcas* P., *Alcelaphus bubalis* P., *Connochœtes taurinus prognu* P., *Bos ibericus* S., *Bos primigenius* B. Cette faune, dont certaines espèces ont disparu dans le Paléolithique supérieur, est apparentée à celle des limons rouges du Paléolithique moyen. Je n'ai pas trouvé trace d'industrie lithique.

Le crâne, découvert par les ouvriers et le contre-maître de la mine, est privé de sa mandibule et de ses dents supérieures. Celles-ci se sont brisées à la hauteur du collet ou de la couronne, pendant l'extraction, car la cassure est fraîche. Des recherches, hélas tardives, ne m'ont pas permis de les récupérer. Malgré cela, les autres traits de ce crâne sont nets et rappellent ceux des Néandertaliens (Néandertal, La Chapelle-aux-Saints, La Ferrassie). Une étude comparative avec un crâne moderne, ramené à la même taille, avec superposition des contours dans les différentes *norma*, permet de faire ressortir les caractères typiques.

En *norma verticalis* : renflement des bosses pariétales, relief et robustesse des arcades zygomatiques, proéminence des arcades sourcilières vers l'avant et débordement sur les côtés, prognathisme marqué par l'avancée de la mâchoire supérieure large et puissante, épaisseur considérable des pariétaux (9 mm). La ligne latérale au lieu d'être presque droite accentue davantage le renflement pariétal, et le rétrécissement du frontal, ce dernier d'autant plus marqué que les arcades zygomatiques ne sont représentées

que par les branches brisées. Par ses dimensions et par sa forme, la calotte du crâne d'Irhoud rappelle celle de Néandertal.

En *norma lateralis*, la superposition des profils moderne et ancien montre un aplatissement général de la calotte mais plus accusé dans les régions pariétale et frontale. Le front devient fuyant (confirmation par l'angle de Schwalbe), et dessine une dépression au-dessus de l'arcade sourcilière qui fait ressortir le relief classique du *torus supraorbitalis*. L'affaissement des pariétaux et de l'occipital montre un chignon écrasé. Enfin, comme dans la comparaison précédente, le maxillaire indique un prognathisme net.

En *norma occipitalis*, la superposition des contours fait ressortir l'aplatissement de la voûte fronto-pariétale et le renflement des bosses pariétales, ce qui donne un crâne bas et large.

En *norma basilaris*, indépendamment des caractères déjà mentionnés, il faut signaler l'importance du maxillaire et de la voûte palatine (longueur : 75; largeur : 65; surface : 2 700 mm^2) bien supérieure à la surface moyenne chez un Homme moderne (1670 mm^2) ce qui entraîne une macrodontie confirmée d'ailleurs par la taille des racines, les fragments de couronne en place, et notamment des canines.

En *norma facialis*, l'abaissement du frontal, la dépression sus-orbitaire, les arcades sourcilières renflées en un bourrelet énorme et continu se poursuivant même latéralement pour encadrer des orbites larges, un trou nasal important et un robuste maxillaire rattaché à l'os malaire par une partie plate dépourvue de fosse canine sont les caractéristiques essentielles.

Tous ces traits donnent une impression d'antiquité et se retrouvent chez les Néandertaliens.

Les principales mensurations (en millimètres) et les indices qui en dérivent confirment ces ressemblances : longueur (198), largeur (145), indice (73,2).

Cet indice correspond à celui de Néandertal (73) et est très voisin de celui de La Chapelle-aux-Saints et de la Ferrassie. Le rapport de la longueur avec la hauteur bregmatique (125), la hauteur auriculaire (112) ou la hauteur du vertex (110) déterminent un indice d'aplatissement très accusé ou chamæcéphalie. De même l'indice hauteur-largeur rappelle la forme large et affaissée du crâne nettement tapéinocéphal. Ces indices font penser à ceux des formes néandertaliennes sus-mentionnées.

La hauteur faciale, nasio-alvéon (84), la hauteur de l'orbite (41), la largeur (43), le diamètre biorbitaire (115), la largeur du trou nasal (33), la hauteur (54) montrent des orbites vastes, écartées, hypsiconques, et le rapport nasal platyrhinien.

Enfin, les sutures sont simples, peu sinueuses et étroites ce qui est un trait ancien. Elles commencent à se synostoser et pourraient ainsi appartenir à un Homme de 35 à 40 ans.

La capacité encéphalique est de 1480 ml, supérieure à la moyenne de l'Homme actuel (1350), inférieure à celles de la Chapelle-aux-Saints et de la Ferrassie (1600 à 1650), mais sensiblement égale à celle de Néandertal, par interpolation de la calotte connue.

Malgré quelques petites différences, individuelles à mes yeux, les ressemblances avec les Néandertaliens sont tellement grandes, qu'il me paraît désirable d'attribuer l'Homme d'Irhoud à ce type fossile.

(*) Séance du 13 juin 1962.

BOTANIQUE. — *Un type d'organisation remarquable* : Schumanniophyton problematicum (*A. Chev.*) *Aubr.* (Rubiaceæ-Gardenieæ). Note (*) de M. **Francis Hallé**, présentée par M. H. Humbert.

Schumanniophyton problematicum est un petit arbre, extrêmement rare et localisé, de la forêt dense semi-décidue de Côte d'Ivoire. L'espèce a été découverte et décrite par Auguste Chevalier ([1]), sous le nom d'*Assidora problematica*. En 1959, Aubréville rattache *Assidora* au genre *Schumanniophyton : Schumanniophyton problematicum* (A. Chev.) Aubr. ([2]).

Ce petit arbre, qui ne dépasse pas 10 m de haut, est construit sur un plan d'une simplicité et d'une précision remarquables. Son développement présente un cas, exceptionnel en milieu tropical humide, de préformation des ébauches foliaires et florales deux années à l'avance. La croissance de cet arbre, d'une régularité véritablement déconcertante, semble bien être l'expression d'un « rythme interne ».

Un arbre de taille moyenne comporte, au sommet d'un tronc vertical toujours parfaitement orthotrope, une dizaine de verticilles équidistants dont chacun est composé de trois branches horizontales plagiotropes. Ces branches plagiotropes, de longueur régulièrement croissante depuis le sommet jusqu'au verticille inférieur, donnent au feuillage un port en dôme régulier très caractéristique.

Chaque branche horizontale présente à son extrémité, un groupe de trois feuilles disposées comme l'indique la figure 1. Les deux feuilles de

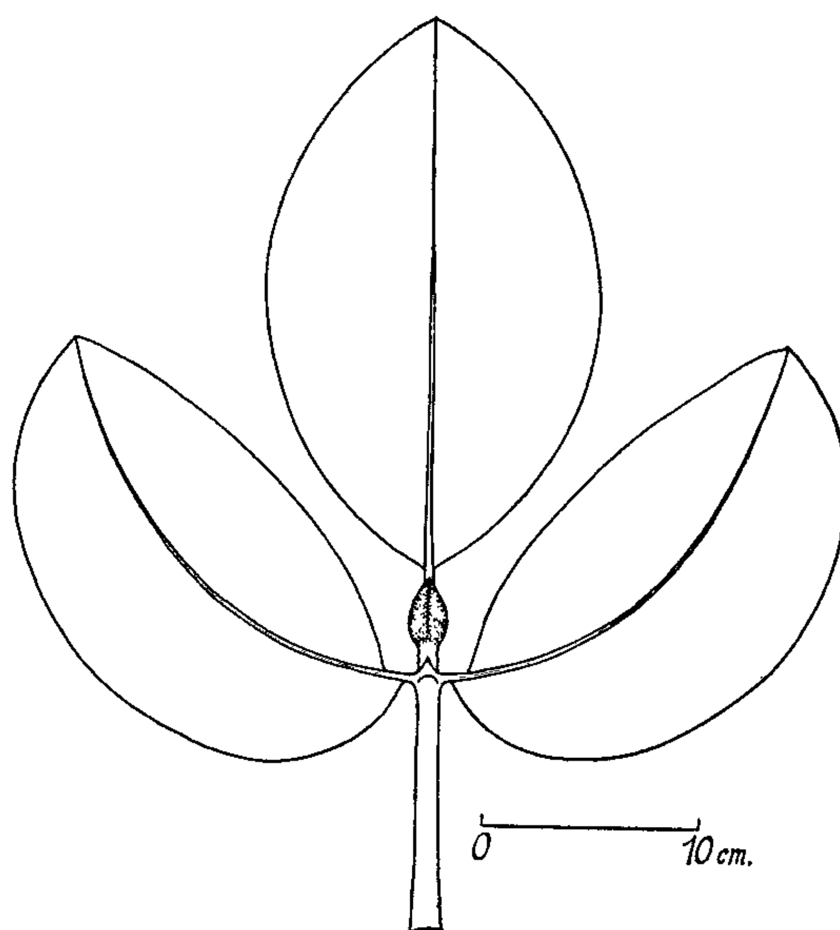


Fig. 1. — L'extrémité de la branche plagiotrope, vue par dessus, montrant les trois feuilles caractéristiques et le capuchon stipulaire.

la base constituent une paire foliaire normale isophylle. La paire foliaire suivante présente une anisophyllie totale : seule subsiste, en position médiane, la feuille dont la face supérieure est tourné vers le ciel. Les stipules de cette feuille impaire médiane sont accolées en un gros capuchon coriace, qui termine la branche plagiotrope (*fig.* 2).

En ouvrant ce capuchon stipulaire on aperçoit, d'abord, une dizaine de boutons floraux, insérés dans un même plan et généralement sans préfeuilles visibles. Serrés les uns contre les autres, ils occupent presque entièrement le volume intérieur du capuchon.

Une dissection plus fine permet de déceler, tout au fond du capuchon stipulaire, contre le pétiole de la feuille impaire médiane, la petite pousse qui assurera, l'année suivante, la croissance en longueur de la branche plagiotrope. Nous pensons que cette pousse dérive, non pas du bourgeon terminal de la branche plagiotrope, mais du bourgeon axillaire de la feuille impaire médiane : la branche plagiotrope de *Schumanniophyton* est donc un sympode, dont les articles successifs sont terminés, chaque année, par une inflorescence. Cette conception est principalement fondée sur une comparaison avec ce que nous connaissons des autres *Gardenieæ* (*Amaralia*, *Atractogyne*, *Rothmannia*).

A l'extrémité de cette petite pousse de deuxième ordre existent déjà, préformées une année à l'avance, les trois feuilles caractéristiques qui

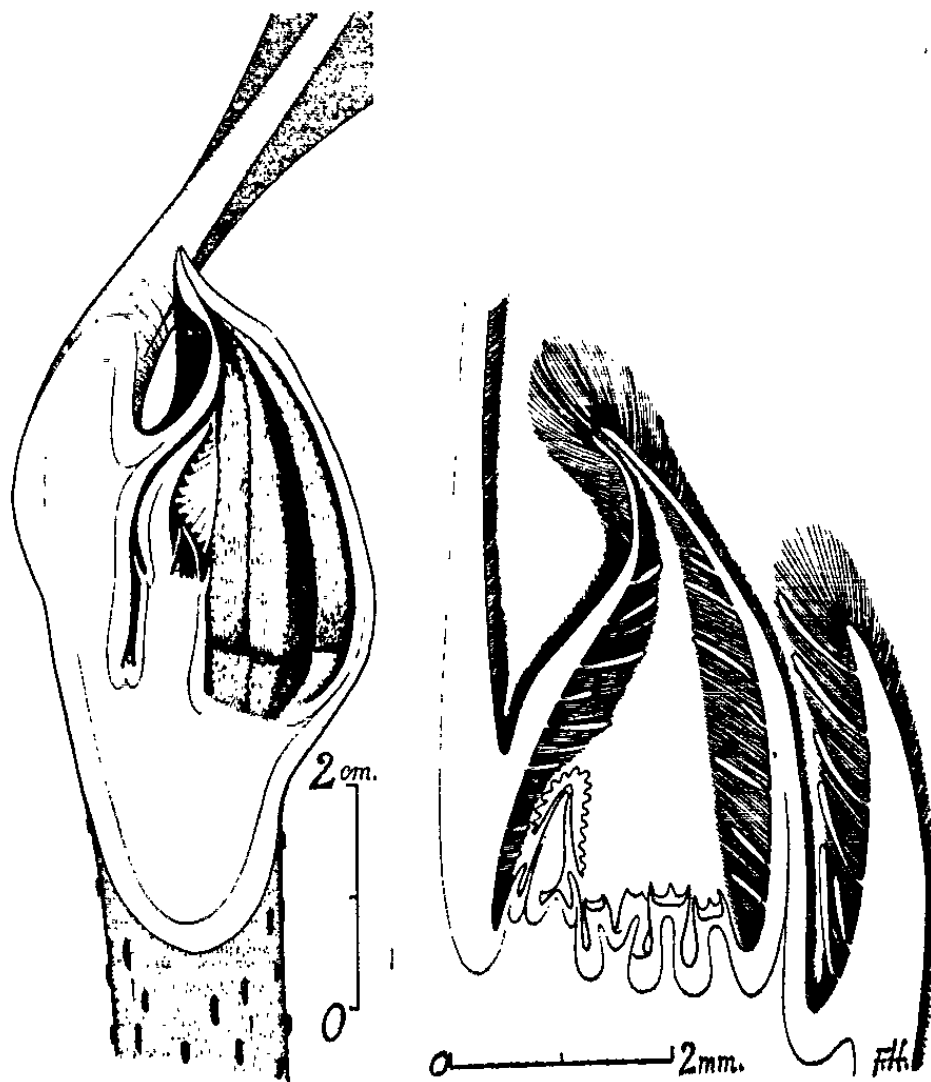


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Coupe longitudinale du capuchon stipulaire montrant l'emboîtement des ébauches foliaires et florales préformées deux années à l'avance.

Fig. 3. — Coupe longitudinale du capuchon stipulaire de deuxième ordre.

terminent la branche plagiotrope. La feuille impaire terminale est déjà pourvue de son capuchon stipulaire, qui apparaît à la dissection comme un petit cône creux, très velu extérieurement, de 7 mm de long environ.

A l'intérieur de ce capuchon stipulaire « de deuxième ordre » nous avons eu la surprise de retrouver, préformées deux années à l'avance, une inflorescence embryonnaire et une nouvelle petite pousse (*fig.* 3).

Les ébauches florales sont encore très rudimentaires. Par contre, la pousse « de troisième ordre » est bien formée et porte déjà, à son extrémité, les trois feuilles caractéristiques. Toutefois les stipules de la feuille impaire médiane ne sont pas encore détachées du méristème terminal : il n'existe donc pas de capuchon stipulaire « de troisième ordre ».

Schématiquement, le développement des fleurs de *Schumanniophyton problematicum* s'effectue de la façon suivante :

Apparues en fin de saison sèche (mars-avril), les ébauches florales n'évoluent plus jusqu'à la saison sèche de l'année suivante; pendant toute la saison humide, leur développement est complètement inhibé : durant la première année, elles ont l'aspect indiqué par la figure 3. A la fin de la deuxième saison sèche, lors de l'élongation du rameau qu'elles terminent, les ébauches florales se développent jusqu'à remplir le capuchon stipulaire. A ce stade, toutes les pièces florales sont mises en place, mais la méiose n'est pas encore effectuée. Pendant la saison humide qui suit, le développement est totalement inhibé pour la deuxième fois, et c'est à la saison sèche qui termine la deuxième année que s'effectue la méiose et que les fleurs s'épanouissent.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) A. CHEVALIER, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1115.

(2) A. AUBRÉVILLE, *La flore forestière de Côte d'Ivoire*, 3, 1959, p. 255.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

MYCOLOGIE. — Digitatispora marina, *n. g., n. sp., Basidiomycète marin.* Note (*) de M. **Gaston Doguet**, présentée par M. Roger Heim.

Description d'un Basidiomycète découvert sur morceaux de bois soumis deux fois par jour à une immersion prolongée dans l'eau de mer. Proche des *Corticium*, il est remarquable par ses spores pourvues de trois longs doigts. C'est probablement le premier Homobasidiomycète marin connu.

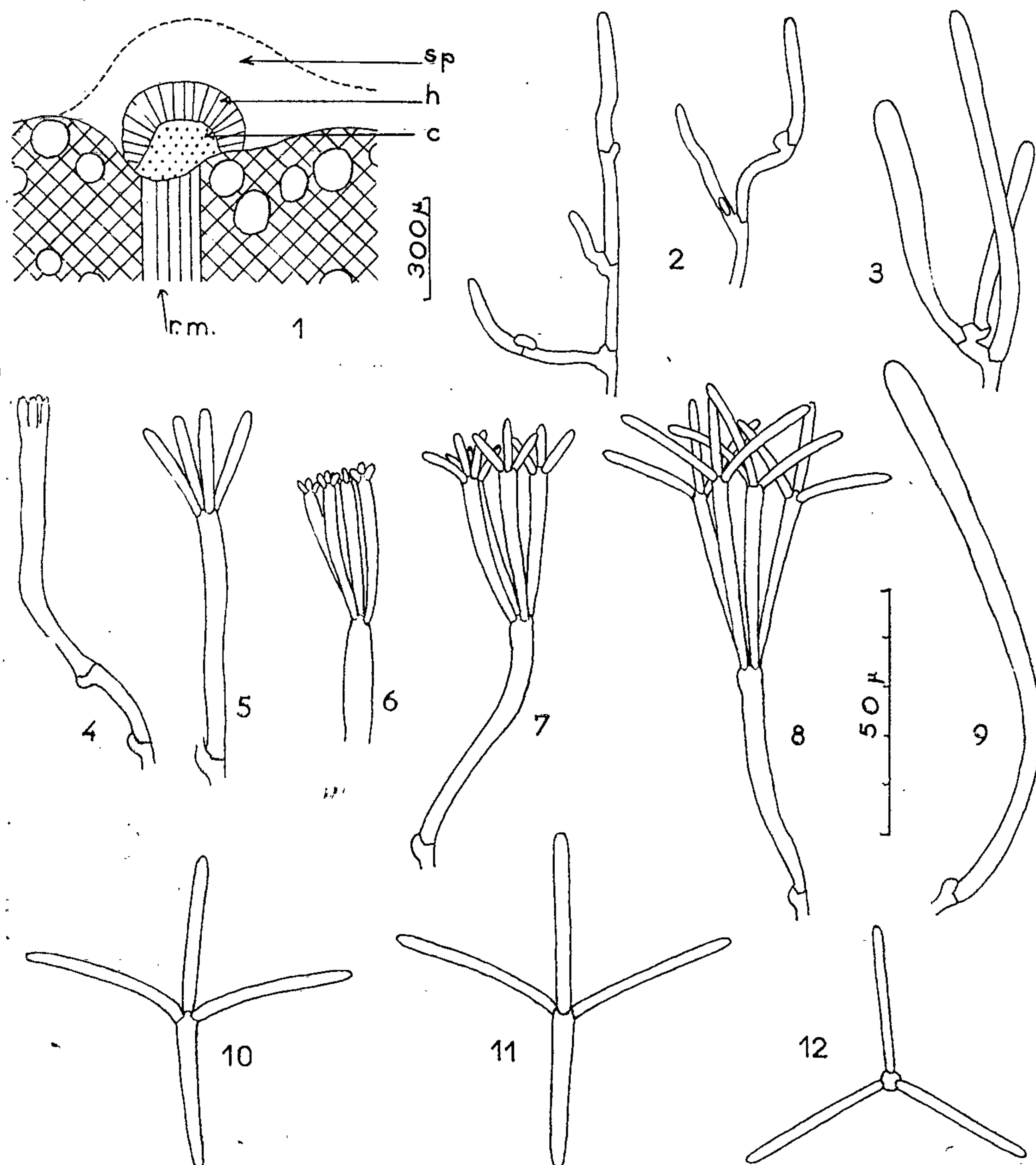
Fait curieux, souligné par Johnson et Sparrow (¹) dans leur récent Ouvrage, le seul Basidiomycète marin actuellement connu est une Ustilaginale, le *Melanotænium ruppiæ*, décrit par Mme G. Feldmann (²). La découverte, sur la côte du Calvados, d'un Homobasidiomycète que nous proposons de nommer *Digitatispora marina*, n. g., n. sp., méritait donc d'être signalée.

A Saint-Aubin-sur-Mer, la plupart des épis, établis perpendiculairement à la côte pour retenir le sable sur la plage, sont faits de pieux de bois enfoncés verticalement et réunis par de longues branches entrelacées; de grosses pierres emplissent les mailles du réseau ainsi formé, et du ciment lie entre elles celles des couches supérieures. L'armature de bois d'un épi neuf ou fraîchement réparé n'est pas visible, mais, plus ou moins vite, la mer a raison de la couverture de pierre, et le bois apparaît. Il est alors attaqué par de nombreux organismes marins, qui subissent deux fois par jour 4 à 5 h d'immersion dans l'eau salée. C'est sur des morceaux de bois (probablement du bouleau), provenant d'un épi construit vers 1925, que nous avons découvert le *Digitatispora marina* le 11 février 1962. Depuis, nous l'avons retrouvé le 7 avril à Saint-Aubin, et le 20 avril à Courseulles.

Le Champignon se présente sous la forme de petites plaques gris clair appliquées sur le bois, de moins de 1 mm de largeur et 1 à 4 mm de longueur. Les filaments mycéliens se développent dans les rayons médullaires (*fig.* 1, rm), d'où l'allongement des plaques parallèlement à l'axe des rameaux. A la surface du bois, ils s'entremêlent en un coussinet (*fig.* 1, c), étroit (300-500 μ), mince (150-200 μ), entièrement couvert par l'hyménium épais de 100 à 120 μ (*fig.* 1, h). La partie du Champignon généralement seule visible (*fig.* 1, sp), correspond à l'amas des basidiospores, libérées ou encore fixées aux basides.

Les hyphes, d'environ 3 μ de calibre, présentent tous les 15 à 20 μ des anses d'anastomose au niveau desquelles naissent les ramifications (*fig.* 2). A la surface du coussinet, leurs compartiments terminaux se transforment en basides : ils s'allongent, serrés les uns contre les autres, et s'enflent légèrement (5 μ). Lorsqu'elle atteint en moyenne 50 μ de longueur, la jeune baside cesse de croître et émet à son extrémité quatre boyaux de 2 à 2,5 μ de diamètre (*fig.* 4) qui grandissent exactement

en même temps (*fig.* 5). Ces boyaux ne sont pas des stérigmates, mais les corps des basidiospores. Quand ils ont 30 à 35 μ de longueur, leur croissance s'arrête, et leur sommet fournit trois mamelons (*fig.* 6) qui s'allongent synchroniquement (*fig.* 7), formant trois doigts bientôt aussi longs que le corps (*fig.* 8). La baside, dont le contenu primitivement granuleux a fait place à une grande vacuole, reprend alors sa croissance et ne cesse de s'allonger que lorsque ses spores, parvenues à 100-120 μ au-dessus du coussinet, se libèrent et se mêlent aux spores détachées des basides voisines (zone sp, *fig.* 1). Son extrémité arrondie ne conserve



1. Coupe transversale du bois au niveau du Champignon; rm, rayon médullaire; c, coussinet; h, hyménium; sp, spores. — 2. Hyphes du coussinet. — 3. Basides formées près de l'extrémité d'une hyphe. — 4 à 8. Stades successifs du développement d'une baside et de ses basidiospores. — 9. Baside en fin d'évolution; les spores se sont détachées. — 10 et 11. Spores vues de profil. — 12. Spore vue par-dessus.

aucune trace visible de l'insertion des spores (*fig.* 9). Il n'existe pas de cystides.

Les spores mûres (*fig.* 10 à 12) sont formées d'un corps cylindrique de 30-35 × 3-4 μ, légèrement aminci à la base, pourvu de trois doigts aussi longs mais un peu plus étroits (2-3 μ) apparemment en continuité avec lui. Elles renferment de nombreuses vacuoles, et un seul noyau localisé dans le corps (mis en évidence après coloration à l'hématoxyline). Leur paroi est très mince. Il semble qu'une immersion prolongée dans l'eau de mer non agitée favorise une importante augmentation de la taille des spores : sur des morceaux de bois envahis par le Champignon et maintenus immergés, nous avons obtenu au laboratoire de nouveaux exemplaires dont certains possédaient des spores atteignant jusqu'à 90 μ de longueur totale (corps et doigts de 45 μ).

Quand elles sont en masse, les spores germent en moins de 24 h, aussi bien dans l'eau distillée que dans l'eau de mer, gélosée ou non. Le tube germinatif naît latéralement, tout près de l'extrémité libre du corps, plus rarement près de l'extrémité de l'un des doigts. Il se ramifie peu. En moins de 8 jours, autour des spores ensemencées, se développe un mycélium bouclé très ramifié, qui croît lentement.

Le carpophore réduit à un simple coussinet sessile et nu, l'hyménium formé de basides non cloisonnées, sans cystides, permettent de ranger le *Digitatispora marina* parmi les Aphyllophorales, près des *Corticium*. L'absence de stérigmates aux basides, la forme remarquable des spores, jamais signalée jusqu'à présent chez un Basidiomycète, autorisent la création d'un genre nouveau. Il semble que cette forme soit due au milieu aquatique : les spores dites tétraradiées sont, en effet, fréquentes chez les Hyphomycètes aquatiques [*cf.* Ingold (3)].

Digitatispora, n. g. : Fungus resupinatus, tenuissimus, hymenio levi. Cystidiis nullis. Basidiis continuis et sterigmate carentibus. Sporis hyalinis et digitatis. Affinis Corticio.

D. marina, n. sp. : Fungus minutissimus (1-4 mm), resupinatus, mollis. Basidiis cylindratis, 50 × 5 μ, tetrasporis. Sporis hyalinis, cylindratis, 30-35 (45) × 3-4 μ, præditis 3-digitis æqualibus, 30-35 (45) × 2-3 μ. Fungus marinus, in ligno immerso, Saint-Aubin-sur-Mer, Calvados, France.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) T. W. Johnson Jr et F. K. Sparrow Jr, *Fungi in oceans and estuaries*, 1961, Cramer, publisher in Weinheim, 668 pages.

(2) G. Feldmann, *Rev. gén. Bot.*, 66, 1959, p. 35-40.

(3) C. T. Ingold, *J. Quekett Micros. Club*, 4e série, 5, 1959, p. 115-130.

MYCOLOGIE. — *Analyse et synthèse d'une souche du « champignon japonais ».* Note (*) de M. **Michel Abadie**, présentée par M. Roger Heim.

Le « champignon du thé » ou « champignon japonais » ou encore « Hongo », qui jouit sporadiquement d'une certaine faveur dans la pharmacopée populaire est en fait une entité mal connue. L'étude biochimique et pharmacodynamique du produit brut, ou d'une association des levures et bactéries qu'on a pu y déceler, a été récemment entreprise en Suisse [Flück et Steinegger ([1]), Steiger et Steinegger ([2]), 1957], mais les auteurs sont loin d'être d'accord sur l'identité des microorganismes actifs, et sur le mécanisme de leur action. Le récent article publié par M.-M. Kraft (1959) ([3]) souligne cette confusion et les lacunes de nos connaissances relatives au « champignon du thé ».

L'étude que nous avons entreprise porte sur une seule souche de « Hongo » provenant, par l'intermédiaire de M.-M. Kraft, du laboratoire du Professeur Steinegger, à Berne. Nous nous sommes efforcé d'isoler et de purifier les constituants de ce complexe et de les identifier avec précision; puis, en les cultivant ensemble dans des conditions déterminées, nous avons reproduit une association dont les caractères morphologiques et les effets biochimiques sont ceux du « champignon du thé ». Nous croyons avoir ainsi déterminé sans ambiguïté la nature des organismes véritablement actifs de ce complexe, en soulignant toutefois que ces résultats s'appliquent à une souche particulière et ne peuvent être étendus sans complément d'information à tous les organismes d'origine mal définie confondus empiriquement sous le nom de « champignon du thé ».

En culture à 29°C, la souche étudiée se présente sous la forme d'une masse gélatineuse compacte, largement étalée sur toute la surface. Les parties anciennes sont progressivement repoussées vers le fond du récipient et forment des feuillets superposés.

Le milieu de culture ordinaire est l'infusion de thé noir à 0,3 ou 0,5 g %, saccharosée à 5 g %. Sa décoloration précoce est caractéristique de l'activité du champignon, ainsi que l'abaissement régulier du pH dû à la production d'acide acétique aisément décelable. Si la culture se prolonge au-delà de 21 jours, des bulles gazeuses apparaissent au sein de la zooglée tandis que l'acide acétique disparaît, repris à son tour dans un processus d'oxydation qui aboutit à la formation de gaz carbonique et d'eau. La culture traditionnelle d'un tel champignon ignore pratiquement les règles de l'aseptie. Aussi, un premier examen microscopique révèle-t-il la présence, dans la culture, de nombreux microorganismes, principalement des bactéries, des levures et des moisissures.

Analyse. — L'étude d'une souche du « champignon du thé » suppose donc, au préalable, une purification minutieuse. L'élimination au sein de

la masse gélatineuse des germes étrangers ou parasites justifie l'emploi de divers procédés, tels que trituration et lavage à l'eau stérile, puis passages successifs de tout petits fragments de zooglée sur des milieux progressivement acidifiés par l'acide acétique.

La mise en évidence des éléments actifs du « champignon » est ensuite réalisée par microdissection et dilutions successives.

L'application de ces méthodes nous a conduit à l'isolement de deux organismes : une bactérie acétique et une levure dont la présence nous est apparue constante dans la zooglée. L'étude des caractères morphologiques et biochimiques de la bactérie nous a permis de l'identifier aux organismes du genre *Acetobacter*, espèce *xylinum* Brown. Outre la production d'acide acétique, la caractéristique essentielle de cette espèce est la formation d'une membrane gélatineuse compacte dont la nature cellulosique est confirmée par des études de diffraction aux rayons X (Y. Khouvine, G. Champetier et R. Sutra, 1932) [4]. La levure qui lui est associée appartient au genre *Candida*, espèce *mycoderma* (Reess), Lodder. C'est un organisme anascosporé, produisant un pseudomycélium du type « Mycocandida » et ne présentant aucun pouvoir fermentaire vis-à-vis des sucres fermentescibles suivants : glucose, saccharose, maltose, galactose, lactose et raffinose. Sa présence dans une association fungo-bactérienne de ce type a été signalée une seule fois avec précision par Bœdijn, en 1933.

La levure et la bactérie ont en commun : la nécessité d'une vie aérobie, le pouvoir d'oxyder le glucose, d'utiliser l'alcool éthylique et de se maintenir à des pH de l'ordre de $3 \pm 0,2$. Ce rapprochement reste cependant très artificiel car le terme des réactions métaboliques s'oppose radicalement pour chacun des organismes pris séparément, ainsi que nous l'avons vérifié. Seule, en particulier, la bactérie produit les acides 5-cétogluconique et acétique, respectivement à partir du glucose et de l'alcool éthylique.

Essai de synthèse. — A partir de cultures pures de la levure et de la bactérie, nous avons tenté de réaliser la synthèse du « champignon du thé » en ensemençant de très faibles quantités de chaque organisme sur des milieux semi-synthétiques peptonés ou strictement synthétiques vitaminés. Toutes les tentatives se sont heurtées au développement plus rapide de la levure, entraînant l'épuisement précoce du milieu et l'impossibilité d'obtenir la formation d'une véritable zooglée. Seul, en définitive, un milieu pauvre et complexe comme l'infusion de thé stérilisée par l'oxyde de propylène nous a permis d'observer la synthèse du « Hongo ». Celle-ci se réalise en trois étapes :

1. après 3 jours, groupement en essaims des cellules bactériennes en divers points de la levure (généralement dans la région des pôles);

2. à 5 jours, apparition des premières sécrétions cellulosiques externes des bactéries englobant quelques cellules de levure;

3. après 21 jours, fusion de tous les petits fragments gélatineux en

une masse compacte accompagnée d'une filamentisation active de la levure. L'ensemble atteint alors son activité biochimique maximale.

Une série d'expériences réalisées à l'aide d'appareils utilisant une membrane dialysante nous a, en outre, permis de préciser la nécessité absolue de l'établissement d'un contact initial à l'échelon cellulaire entre les deux organismes placés dans le même milieu pour que les propriétés caractéristiques du « Hongo » apparaissent. Des dosages chimiques effectués en même temps sur les filtrats confirment pleinement ces observations. L'association prend donc un caractère nécessaire. Tel artifice expérimental ou tel milieu de culture qui tend à empêcher d'une façon ou d'une autre l'établissement d'un équilibre physiologique indispensable entre les deux organismes ne peut qu'aboutir à une juxtaposition pure et simple de ces derniers dans le même milieu et à la perte des propriétés caractéristiques du « champignon du thé ».

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) V. Flück et E. Steinegger, *Sc. Pharm.*, 25, 1957, p. 13-44.
(2) K. E. Steiger et E. Steinegger, *Pharm. Acta Helv.*, 32, 1957, p. 133-154.
(3) M.-M. Kraft, *Nova Hedwigia*, 1, 1959, p. 297-304.
(4) Y. Khouvine, G. Champetier et R. Sutra, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 208.
(5) M. Abadie, *Ann. Sc. nat., Bot.*, 12, III, 1962, sous presse.
(6) M. Abadie et Ch. Montant, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, nos 7-8, 1961, p. 1005-1008.
(7) K. B. Boedijn et J. A. Verbunt, *Mycopathologia*, 1, 1938, p. 185.
(8) J. Frateur, *La Cellule*, 53, 1949-1950, p. 287-398.
(9) J. Lodder et N. J. W. Kreger-Van-Riji, *The Yeasts*, Amsterdam, 1952, p. 477-483.

(Laboratoire de Cryptogamie du Muséum national d'Histoire naturelle.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur un inhibiteur d'installation des virus des plantes.* Note (*) de MM. **Étienne Maïa** et **Claude Martin**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Un inhibiteur d'installation des virus des plantes, contenu dans les feuilles de *Pelargonium* sp., a été isolé et partiellement purifié. L'étude de son mode d'action est abordée et discutée.

De nombreuses préparations, obtenues à partir de tissus végétaux ou animaux, inhibent l'installation des virus phytopathogènes. Le plus souvent cette propriété a été mise en évidence par inoculation, à un hôte hypersensible, du mélange d'un extrait aqueux des tissus étudiés et d'une solution de virus purifié. En opérant ainsi, plusieurs phénomènes peuvent être la cause de la dénaturation du virus : le pH, les oxydations [1], les tannins [2], la présence de certaines protéines [3], etc. D'autre part, peu d'auteurs [3] ont tenté d'isoler et d'identifier l'agent responsable du pouvoir inhibiteur.

Ces faits nous ont conduits à rechercher parmi les végétaux dont les extraits aqueux présentent la propriété d'inhiber l'installation des virus phytopathogènes [4], des plantes susceptibles de renfermer un composé thermostable, non phytotoxique et de faible poids moléculaire. Après un certain nombre d'essais préliminaires destinés, en particulier, à éliminer les espèces dont les extraits agissent grâce à la présence de protéines ou à l'abondance d'acides organiques abaissant le pH, nous avons retenu le *Pelargonium hortorum*.

Ce travail a permis :

1° de purifier partiellement le composé inhibiteur;

2° d'aborder l'étude de son mode d'action.

Les premiers travaux ont montré que les extraits aqueux des feuilles de différentes variétés de *Pelargonium zonale* et de *Pelargonium peltatum* inhibent également l'installation du virus de la Mosaïque du Tabac et celle du virus X de la Pomme de terre.

L'étude de la solubilité, dans les solvants organiques, du composé inhibiteur a fourni les résultats suivants :

1° Le composé inhibiteur est soluble dans l'alcool : en effet, les extraits éthanoliques de feuilles de *Pelargonium*, après élimination du solvant, présentent une activité inhibitrice supérieure à celle des extraits aqueux.

2° Il est soluble dans l'acétate d'éthyle et le butanol.

3° Il est insoluble dans l'éther sulfurique.

Des préparations partiellement purifiées ont été obtenues par la méthode de fractionnement suivante :

a. Le broyat alcoolique de feuilles, concentré sous vide afin d'éliminer

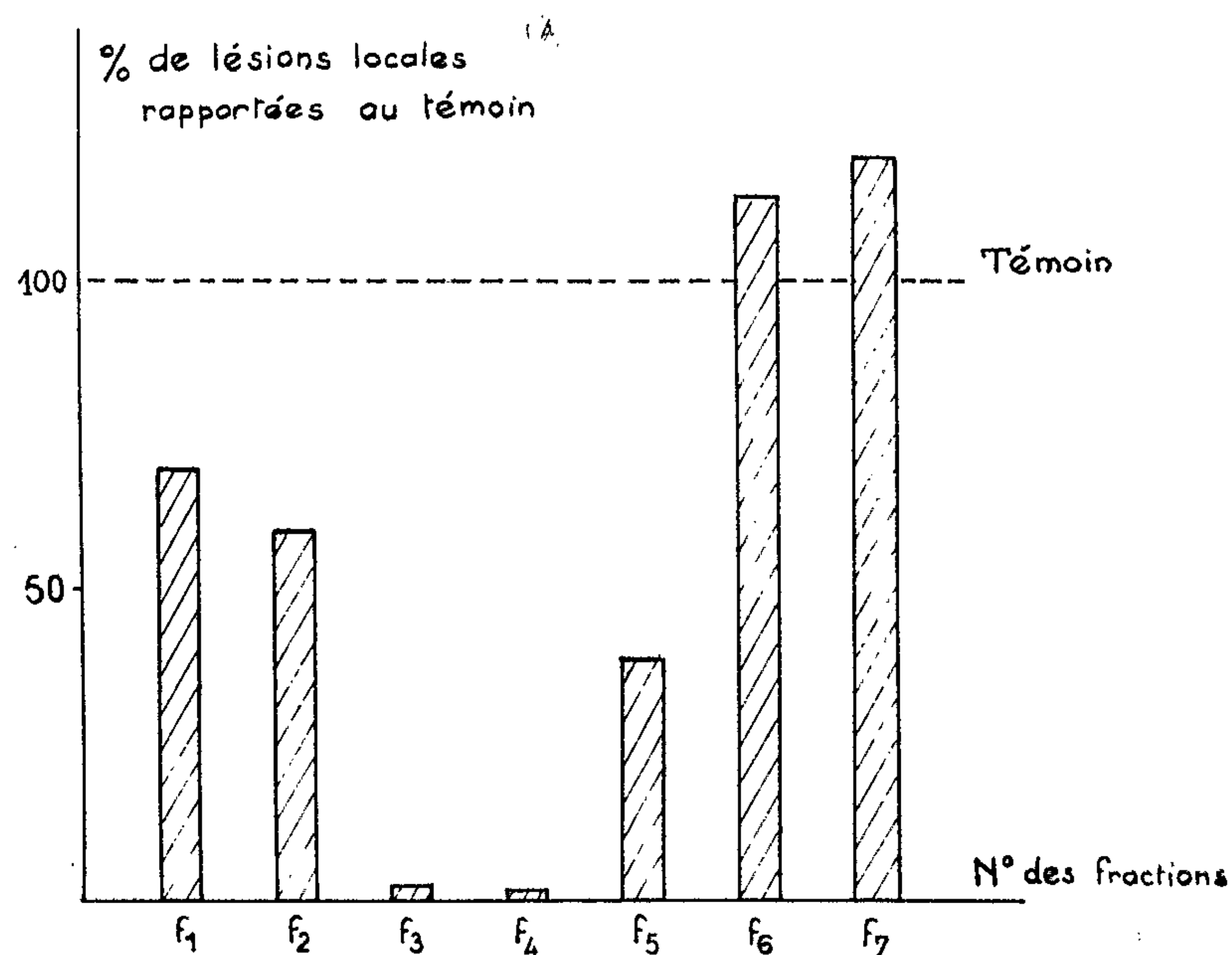
l'alcool, est épuisé par l'éther sulfurique (séparation de la chlorophylle et des lipides).

b. Le composé inhibiteur est extrait de la solution aqueuse restante par l'acétate d'éthyle.

c. La fraction acétate d'éthyle est ensuite concentrée sous vide et le résidu sec, repris par l'eau, déposé sur une colonne de poudre de cellulose Whatman de 35 × 400 mm, lavée à l'eau distillée.

d. L'élution est réalisée par un gradient eau-alcool.

Le pouvoir inhibiteur, à l'égard du virus de la Mosaïque du Tabac, des fractions (100 ml) ainsi obtenues, est éprouvé sur *Nicotiana glutinosa* par la technique des lésions locales.



Activité inhibitrice d'installation de virus d'extraits de *Pelargonium* sp.
Virus : Mosaïque du Tabac; Hôte : *Nicotiana glutinosa*;
f_1, f_2, f_n, ..., fractions successives de séparation sur colonne de poudre de cellulose.

Le graphique ci-dessous montre que toute l'activité inhibitrice d'installation de virus se trouve pratiquement dans les fractions n°s 3 et 4.

Avant de poursuivre la séparation de ce composé inhibiteur, nous en avons étudié le mode d'action au moyen de fractions partiellement purifiées (fractions n°s 3 et 4 de séparation sur colonne).

Nous les avons pour cela pulvérisées sur des lots de *Nicotiana tabacum* var. Samsun, 120, 96, 72, 48, 24, 12 et 6 h avant leur inoculation par le virus de la Mosaïque du Tabac.

Quarante jours après cette inoculation, à l'exception d'un seul sujet (de la série 6 h), aucun symptôme n'était visible sur les plantes traitées

et le virus n'y était pas détectable, tandis que les lots témoins présentaient les symptômes classiques de la maladie après 15 jours. La substance inhibitrice protège donc les plantes dans lesquelles le virus se généralise d'une façon hautement significative.

Nous avons ensuite montré que la substance inhibitrice n'altérait pas, *in vitro*, le pouvoir infectieux du virus; en effet, le virus d'une préparation purifiée, mis en contact pendant 10 mn avec le composé inhibiteur et séparé de ce dernier par une série de précipitations par le sulfate d'ammonium, fournit, lorsqu'il est inoculé au *Nicotiana glutinosa*, le même nombre de lésions locales que le virus des préparations témoins. Ceci laisse supposer que le composé inhibiteur intervient en modifiant le métabolisme des cellules hôtes.

Nous avons enfin observé que la pulvérisation des fractions partiellement purifiées du composé inhibiteur ne présentait pas d'effet phytotoxique.

Nous poursuivons l'étude de cette substance dont les propriétés semblent particulièrement intéressantes.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) C. MARTIN, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1958.
(2) F. C. BAWDEN et A. KLECZKOWSKI, *J. Pomol.*, 21, 1945, p. 2.
(3) B. KASSANIS et A. KLECZKOWSKI, *J. Gen. Microbiol.*, 2, 1948, p. 143.
(4) R. H. LARSON, A. H. ROSS et W. BLASZCSAK, *Phytopath.*, 49, 1959, p. 784-792.

(*Station de Pathologie végétale I. N. R. A., Versailles et Laboratoire de Physiologie végétale approfondie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

ZOOLOGIE. — *Résistance à la chaleur et au froid des nématocystes tentaculaires d'*Anemonia sulcata. Note (*) de M. **Robert Weill**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Après leur dessiccation, les nématocystes des tentacules d'*Anemonia sulcata* conservent leur aptitude à se dévaginer normalement, même s'ils ont subi, pendant des temps plus ou moins longs, des températures variant entre — 180 et + 200°. Leur résistance aux températures élevées diminue selon un gradient longitudinal, de la pointe du tentacule vers sa racine.

1. Si on laisse sécher, sur lame, des tentacules amputés à l'Anémone de mer *Anemonia sulcata*, leur réhydratation par l'eau distillée, l'eau douce ou l'eau de mer provoque, même après une dessiccation de plusieurs mois, la dévagination parfaitement normale d'innombrables nématocystes. Mais tandis que le choc électrique, appliqué au tentacule vivant, déclenche des dévaginations immédiates et toutes simultanées ([1]), les nématocystes du tissu desséché se déchargent successivement, à mesure de leur réhydratation, par rafales se succédant pendant 10 à 15 mn et s'espaçant progressivement; pratiquement la très grande majorité des nématocystes se dévagine au cours des trois premières minutes. Ce procédé permet d'obtenir mieux et plus facilement encore que celui du choc électrique une solution pure de venin nématocystique ([2]), et à volonté aussi dans l'eau distillée ou l'eau douce. Je reviendrai ailleurs sur cette méthode et sur les propriétés physiologiques du venin ainsi obtenu.

2. J'ai montré ([1]) que le tentacule vivant déclenche la décharge de ses nématocystes lorsqu'il subit un échauffement brusque à 70°. Il restait à déterminer les températures extrêmes que peuvent supporter les nématocystes *desséchés* sans perdre leur aptitude à se dévaginer. Mes expériences ont porté sur des tentacules d'*A. sulcata* desséchés sur lame depuis 3 à 4 semaines, puis soumis à des températures, soit très basses (— 80°, — 180°), soit variant entre + 120 et + 200°, pendant des durées variant entre 5 mn et 3 h. Les résultats de leur réhydratation, résumés par le tableau ci-dessous, permettent les conclusions suivantes.

	5 mn.	10 mn.	15 mn.	20 mn.	30 mn.	60 mn.	120 mn.	180 mn.
120°								+++
135							+++	—+—
150					+++	—+—	+	———
170			+++	—+	+	———		
180		+++	+	———				
190	+++	—+—	+	———				
200	+++	—+—	———					

Après réhydratation :

+++ dévaginations normalement abondantes,
—+— dévaginations selon gradient faible;
\+ dévaginations selon gradient fort;
——— pas de dévaginations.

a. La marge de thermorésistance est extrêmement élevée, puisque les nématocystes restent parfaitement fonctionnels après avoir été chauffés pendant 3 h à 120°, 2 h à 135°, ..., 5 mn à 200°; il en est de même s'ils ont subi pendant 30 mn, dans un mélange acétone-neige carbonique, une température de — 80° ou pendant 5 mn (dans ces deux cas on n'a pas expérimenté des durées supérieures), dans l'azote liquide, une température de — 180°.

b. Ainsi traités, les nématocystes se dévaginent de manière normale, qu'ils soient réhydratés par l'eau distillée, l'eau douce ou l'eau de mer; le contrôle au rouge neutre provoque leur ralentissement et concrétise l'éjaculation du contenu capsulaire. Cependant, s'ils ont subi des températures supérieures à 100°, le corps axial, au lieu de se déployer normalement en épines autour de la base du tube, est rejeté en bloc, sous forme d'un stylet cohérent. D'autre part, aux températures limites, la dévagination est souvent incomplète et donc non suivie d'éjaculation.

c. Les nématocystes se dévaginent encore, avec les modalités indiquées, si *la même préparation* a subi successivement, dans n'importe quel ordre de succession, et pendant 5 mn chaque fois, les températures de — 180 et de + 180°.

d. A la limite des températures élevées se manifeste dans le tentacule l'existence d'un « gradient » concernant l'aptitude de ses nématocystes à rester fonctionnels : les dévaginations sont beaucoup plus abondantes à la pointe du tentacule et se raréfient à mesure qu'on s'en éloigne (« gradient faible »), ou encore seuls se dévaginent des nématocystes localisés à la pointe du tentacule (« gradient fort »). Ce gradient est souvent plus accentué, pour une même température, par la réhydratation par l'eau de mer que par l'eau distillée. Il pourrait s'expliquer par une maturation des nématocystes corrélative de leur migration centrifuge.

e. La résistance des nématocystes desséchés aux températures supérieures à 100° permet de stériliser les tentacules avant d'en extraire le contenu capsulaire destiné aux expériences physiologiques. Il reste à démontrer que ses propriétés venimeuses n'ont pas non plus été modifiées.

f. L'activité des nématocystes, purement physiques par le mécanisme de leur décharge, mais biologiques par leur origine, présente à l'égard des températures très basses et très élevées une résistance insoupçonnée et peu répandue parmi les mécanismes d'origine ou de nature vivante.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 324.

(2) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 455.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

ZOOLOGIE. — *Démonstration expérimentale de l'origine maxillaire des crochets buccaux chez la larve de* Calliphora erythrocephala *Meigen (Diptère Cyclorrhaphe)*. Note (*) de Mlle **Jeanne Schoeller**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La tête des larves de Cyclorrhaphes est très réduite, enfoncée dans le thorax; les appendices gnathaux n'y sont pas reconnaissables. Cependant il est généralement admis que les deux crochets buccaux très puissants, caractéristiques de ces larves, sont les homologues des mandibules ou, tout au moins, des sclérites mandibulaires. Snodgrass [1] considère que certains faits anatomiques s'opposent à une telle interprétation, mais il ne pense pas possible d'homologuer les crochets buccaux à une autre structure. L'étude de la métamorphose ne peut, dit-il, donner de preuve décisive puisque les crochets disparaissent à la fin de la vie larvaire et que les mandibules sont absentes chez l'imago. Nous avons pensé qu'une étude embryologique pourrait seule nous permettre d'élucider avec sûreté l'origine des crochets buccaux.

Avant « l'involution de la tête », qui perturbe l'anatomie de la région antérieure, l'embryon a une ébauche gnathocéphalique tout à fait typique, avec des segments très nets. Des ablations électives de ces segments sont alors réalisables. Nous avons supprimé sur des germes de *Calliphora erythrocephala*, soit un demi-segment, soit un segment entier selon les cas. Les embryons sont soigneusement dessinés après l'opération, observés à leur éclosion, puis fixés pour une étude histologique.

Nous avons pu constater qu'après l'ablation dûment contrôlée de tout le segment mandibulaire, deux crochets buccaux typiques sont encore présents chez la larve. Ils ne peuvent donc être les homologues des mandibules des autres Insectes.

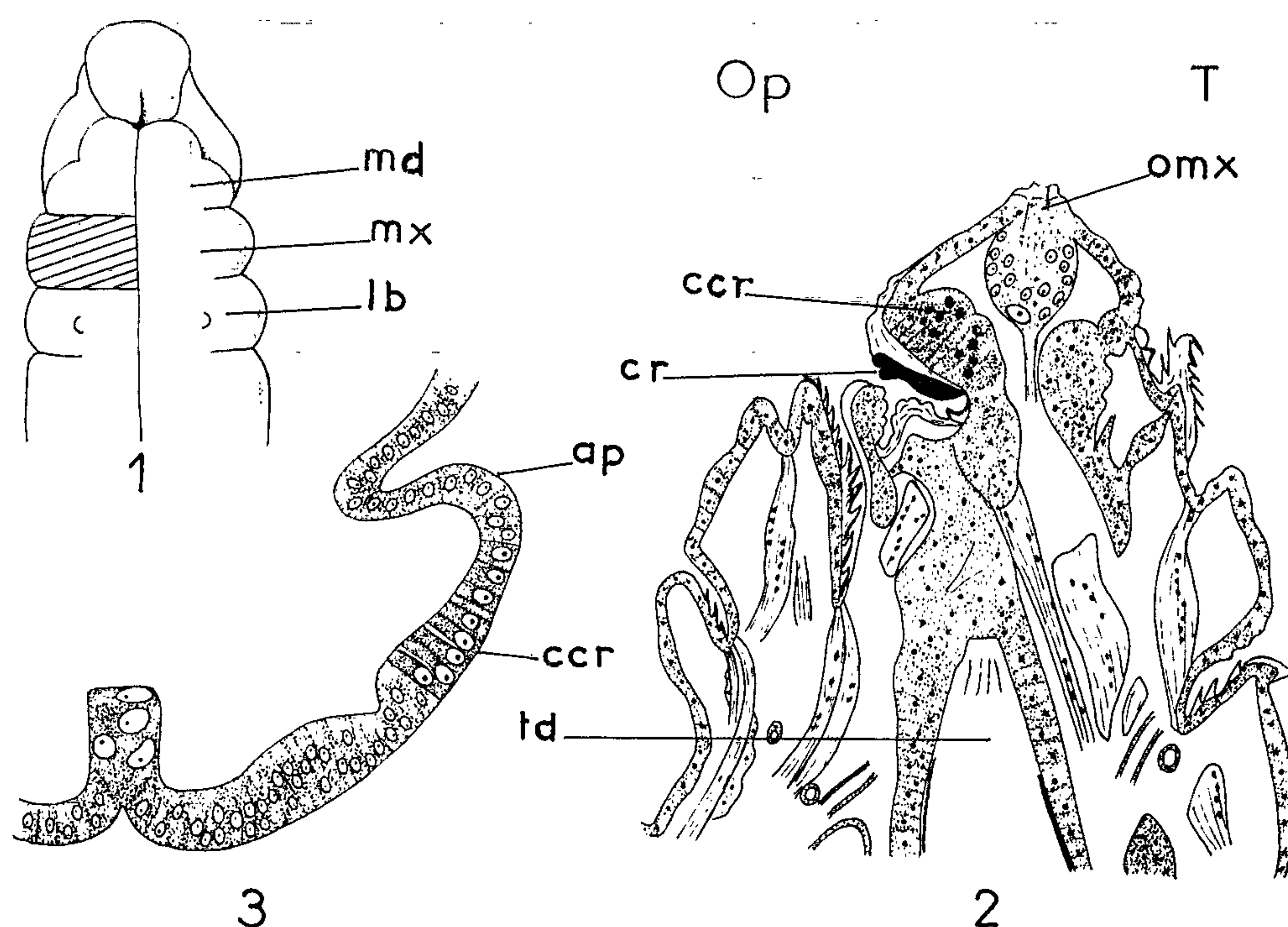
Nous avons alors recherché l'origine segmentaire de ces crochets, en faisant d'autres séries d'expériences. Lorsque nous enlevons un demi-segment maxillaire chez un embryon (*fig.* 1), une grande partie de la région tout à fait antérieure [2] manque chez la larve, du côté opéré; en particulier le crochet buccal est absent. Du côté témoin, tout à fait normal, le crochet est présent (*fig.* 2). Par conséquent, les crochets buccaux ont une origine maxillaire.

Nous avons essayé de délimiter la partie du segment qui sécrète les crochets. Quelques ablations partielles nous ont montré que le crochet est incontestablement formé par la région appendiculaire du segment maxillaire.

L'examen approfondi du développement normal nous a permis de vérifier ces résultats expérimentaux. En effet, les crochets buccaux sont sécrétés par des cellules épidermiques plus grandes que les autres, à

cytoplasme très basophile et noyau doté d'un nucléole volumineux. Ce marquage naturel nous a permis de déceler ces cellules dans des stades de plus en plus jeunes, sans discontinuité, depuis la larve jusqu'au jeune embryon à segments gnathaux nets. Nous constatons que les cellules qui sécrèteront les crochets, sont situées dans la région appendiculaire du segment maxillaire (*fig.* 3).

En résumé, les ablations électives de segments gnathaux montrent que les crochets buccaux de la larve de *Calliphora* ne peuvent être considérés comme les homologues des mandibules, car ils sont d'origine maxillaire. Nous avons pu préciser que les crochets sont sécrétés par des cellules de la région appendiculaire du segment maxillaire.



1. Schéma de l'opération : ablation du demi-segment maxillaire droit (la partie enlevée est hachurée). (G × 80.)

2. Section frontale schématique de l'opéré au moment de l'éclosion. (G × 280.)

3. Section transversale schématique du demi-segment maxillaire d'un embryon au stade opératoire (seul l'ectoderme est représenté). (G × 280.)

ap, extrémité de l'appendice maxillaire; ccr, cellules sécrétrices du crochet buccal; cr, crochet buccal; lb, segment labial; md, segment mandibulaire; mx, segment maxillaire; Op, côté opéré; omx, organe sensoriel maxillaire; T, côté témoin; td, tube digestif.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) *Smiths. Miscell. Coll.*, 122, n° 3, 1953, p. 1-25.

(2) La formation de cette région est complexe; elle sera étudiée dans une publication ultérieure.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

EMBRYOLOGIE. — *Les ébauches des membres de l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note (*) de M. **Albert Raynaud** (¹), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Si l'Orvet (*Anguis fragilis*) est totalement dépourvu de membres après sa naissance, il n'en est pas de même au cours de la vie embryonnaire. L'existence d'ébauches saillantes de membres antérieurs, chez le jeune embryon, fut découverte en 1883 par G. Born (²); ces ébauches qui apparaissent au stade de 4,2 mm n'ont qu'une existence temporaire, elles régressent rapidement pour disparaître totalement chez les embryons dont la longueur de la tête est voisine de 2,9 mm. Cet auteur ne mentionne pas d'ébauches de membres postérieurs (³). En 1906, F. Keibel (⁴) reproduit des dessins de jeunes embryons d'Orvet, dessins qui lui ont été communiqués par Nicolas; il mentionne, à cette occasion la présence des ébauches des membres antérieurs visibles sur quelques-uns de ces dessins. Il ne fait aucune mention d'ébauches de membres postérieurs. Apparemment ces ébauches n'ont été reconnues par aucun des auteurs qui se sont intéressés à l'embryologie de l'Orvet.

Ayant examiné de nombreux embryons d'Orvet (un peu plus de 50) à des stades précoces du développement, pour l'étude de la formation des organes sexuels, j'ai observé qu'il se formait chez ces embryons des ébauches des membres antérieurs et des ébauches des membres postérieurs; j'apporte ici des indications sur les stades de formation et de régression de ces ébauches, leur morphologie et j'en donne les premières photographies.

Ébauches des membres antérieurs. — Elles apparaissent chez l'embryon mesurant de 4,5 à 5 mm de longueur (distance courbure cervicale-courbure caudale) sous forme d'un petit renflement situé sur le côté latéral du corps, à hauteur de l'extrémité crâniale du mésonéphros; chez les embryons de 5 à 6,2 mm de longueur ce renflement s'est transformé en un petit bourrelet transversal, courbe, et dont l'extrémité dorsale est plus saillante et se recourbe en direction postérieure (*fig.* 1). (Chez ces embryons l'allantoïde forme un petit sac mesurant de 1,5 à 1,8 mm de longueur.) A partir de ce stade l'ébauche du membre antérieur (*fig.* 2 et 3) sera formée de deux parties : une partie distale, située du côté dorsal, saillante et de teinte blanchâtre, qui est insérée sur une partie basale de teinte grisâtre et peu surélevée par rapport à la surface du corps; le maximum de développement de cette ébauche s'observe chez les embryons d'environ 6 mm de longueur, dont l'allantoïde atteint 2 à 3,5 mm de longueur : la partie basale de l'ébauche du membre atteint 300 à 400 μ de longueur dans le sens transversal et 200 μ de largeur; la partie saillante de l'ébauche a une forme ovoïde allongée, légèrement aplatie (*fig.* 2) et atteint 200 μ de

longueur et 100 μ de largeur. La morphologie externe de cette ébauche correspond bien à la description qu'en a donné Born en 1883. La direction de l'axe de la partie saillante de l'ébauche se modifie au cours du développement : d'abord dirigé du côté postérieur, cet axe se redresse ensuite (*fig.* 3) pour se placer dans un plan approximativement transversal (en formant un angle d'environ 30° avec la partie de la surface du corps située de son côté dorsal).

A ce stade, la partie saillante de l'ébauche du membre de l'embryon d'Orvet, pourrait peut-être correspondre à l'extrémité du membre antérieur de *Lacerta*, extrémité interprétée par K. Peter [(5), (6)], chez *L. agilis* comme représentant l'ébauche du pied antérieur; la partie basale moins bien individualisée, de l'ébauche, correspondrait alors au restant du membre. Mais l'ébauche du membre antérieur de l'embryon d'Orvet est, dès son origine, fortement réduite dans toutes ses dimensions.

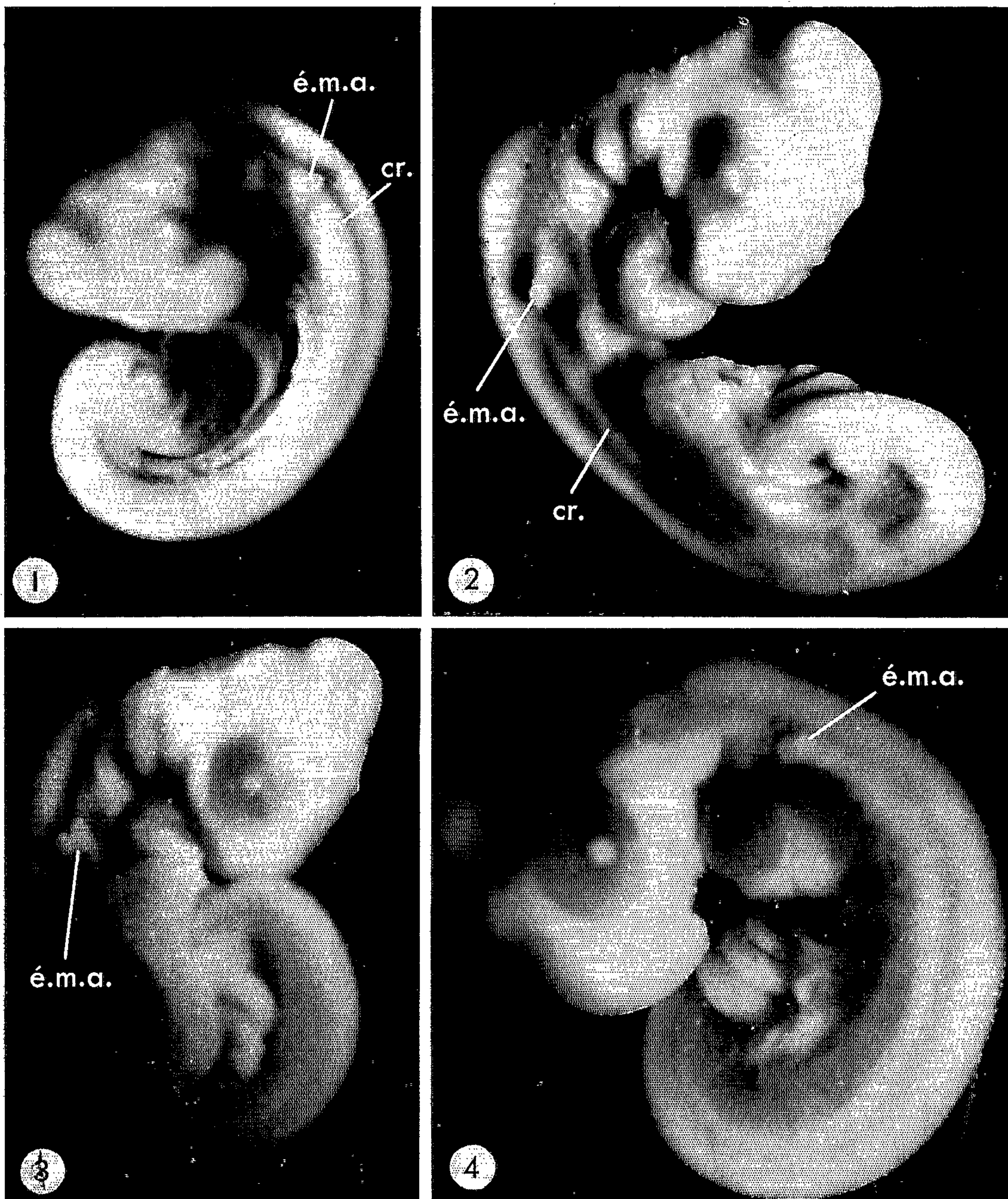
Cette ébauche ne tarde pas à régresser : déjà chez l'embryon de 7 mm de longueur sa partie saillante n'est plus réduite qu'à une petite pointe conique mesurant environ 120 μ, insérée sur une partie à peine surélevée (*fig.* 4); et l'ébauche a complètement disparu chez l'embryon pesant environ 60 mg.

Ébauches des membres postérieurs. — Elles deviennent apparentes chez le jeune embryon de 5,5 à 6 mm de longueur (distance courbure cervicale-courbure caudale) (7) sous forme d'une petite saillie qui apparaît sur chaque bord latéro-dorsal de la région du cloaque. Chez les embryons un peu plus développés (6 mm de longueur) (8) l'ébauche du membre postérieur est maintenant individualisée; de chaque côté de la dépression cloacale existent (*fig.* 5) deux renflements, qui la bordent : le plus caudalement situé représente l'ébauche des organes génitaux externes (é.or.g.ext.); l'autre, l'ébauche de la lèvre crâniale du cloaque (é. l. cr. cl.); et un peu plus dorsalement, existe un autre renflement, saillant latéralement, qui représente l'ébauche du membre postérieur (é. m. p.). Cette ébauche, vue du côté dorsal (é. m. p., *fig.* 6), se présente sous forme d'une aire assez large, à bord latéral ovale, légèrement surélevée par rapport à la surface du corps mais dont seule la partie distale est séparée du corps (la face ventrale de l'ébauche étant en continuité avec les tissus sous-jacents). A ce stade l'ébauche du membre antérieur est déjà réduite.

Cette ébauche du membre postérieur s'allonge ensuite en s'amincissant et chez l'embryon de 66 mg, elle s'est transformée (é. m. p., *fig.* 7) en un petit appendice, à bords parallèles, à extrémité postérieure pointue dirigée caudalement, situé sur le côté de la région cloacale.

Les ébauches des membres postérieurs n'ont, comme celles des membres antérieurs, qu'une existence temporaire : elles régressent très rapidement; chez les embryons pesant de 85 à 90 mg on n'en retrouve plus qu'un reste difficilement visible, ayant la forme d'une petite surélévation hémisphérique de 0,1 mm de diamètre qui s'effacera et disparaîtra ensuite

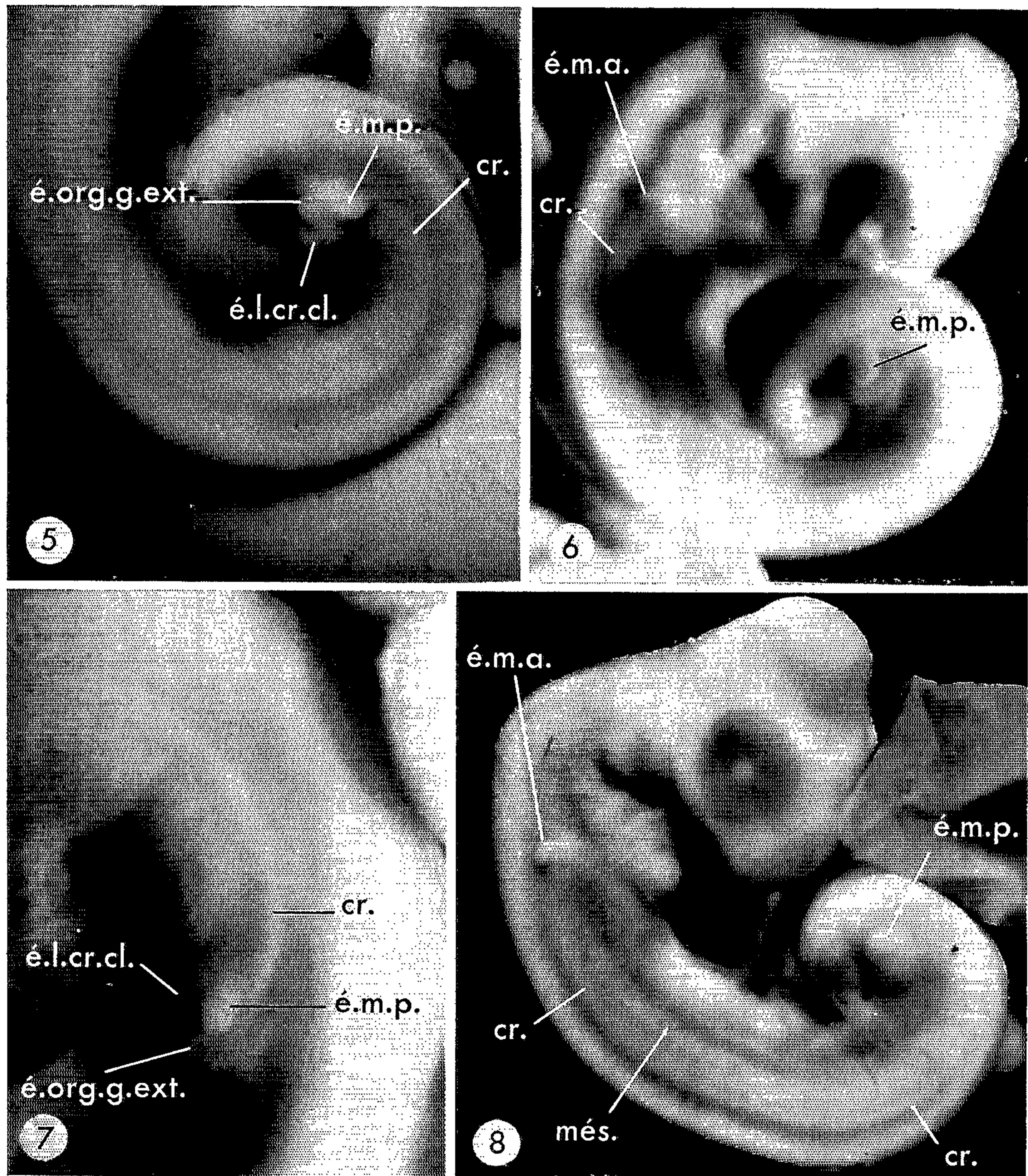
PLANCHE I.



Photographies d'embryon d'Orvet (*Anguis fragilis* L.)
montrant le développement et la régression de l'ébauche d'un membre antérieur (é. m. a.).

1. Embryon de 4,5 mm (G × 15). — 2 et 3. Embryon mesurant respectivement 5,5 et 6,5 mm de longueur : l'ébauche du membre est formée d'une partie distale saillante insérée sur une base plus large (G × 17 pour 2 et × 14 pour 3). — 4. Embryon plus âgé, de 6,5 mm; réduction de l'ébauche du membre antérieur (G × 13,5). (cr., crête reliant les ébauches des membres.)

PLANCHE II.



Photographies d'embryon d'Orvet (*Anguis fragilis* L.)
montrant le développement de l'ébauche d'un membre postérieur (é. m. p.).

5. Embryon de 6,5 mm de longueur; l'ébauche du membre postérieur droit (é. m. p.) se forme sur le côté latéral de la région cloacale (G × 16). — 6. Embryon de 6 mm de longueur (G × 13). — 7. Embryon de 8 mm de longueur; l'ébauche du membre postérieur a pris la forme d'un petit appendice pointu inséré sur les côtés de la région cloacale (G × 28). — 8. Embryon de 5 mm, montrant la crête longitudinale (cr.) située en arrière du mésonéphros (més.), qui réunit la base des ébauches des membres (G × 13,5); cette crête est aussi visible sur les autres photographies. (é. l. cr. l., ébauche de la lèvre crâniale du cloaque; é. org. g. ext., ébauche d'un organe génital externe.)

complètement (je n'en ai pas observé de restes chez les embryons de 100 mg).

Chez l'embryon d'Orvet, au moment où se forment les ébauches des membres antérieurs il n'existe qu'un soulèvement peu marqué sur les côtés du corps, correspondant à la crête de Wolff des autres Reptiles [*Lacerta*, par exemple, K. Peter (5)]; lorsque l'ébauche du membre antérieur est bien individualisée et que l'ébauche du membre postérieur est formée (embryons de 6,5 mm de longueur environ), ces deux ébauches sont réunies par une crête longitudinale ayant la forme d'un ruban situé sur le côté du corps, dorsalement par rapport à l'emplacement du mésonéphros (*fig.* 8); large de 150 à 200 μ chez l'embryon de 5 à 6 mm, cette crête s'amincit ensuite; d'abord unie, elle ne tarde pas à être subdivisée en petits segments; parfois elle apparaît dédoublée dans le sens longitudinal dans sa moitié antérieure. Les sections histologiques montrent que cette crête est constituée par un amas serré de cellules mésenchymateuses, recouvert par l'épiderme légèrement soulevé, et qu'elle se situe au-dessus de l'extrémité ventrale, recourbée latéralement, des dermo-myotomes.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M. C. Roberge, du C. N. R. S.

(2) G. Born, *Zool. Anz.*, 6, 1883, p. 537-539.

(3) Dans sa courte Communication, Born (1883) ne donne pas de figures des ébauches des membres; il annonce un travail ultérieur plus détaillé, comportant des illustrations; je n'ai pas trouvé trace de ce travail dans la littérature.

(4) F. Keibel, *in* O. Hertwig, *Handbuch d. vergl. u. experiment. Entwicklungslehre der Wirbeltiere* (G. Fisher, Iena), I, 2e partie, chap. VI, 1901, p. 1-176.

(5) K. Peter, *Arch. mikr. Anat.*, 61, 1903, p. 509-536.

(6) K. Peter, *in* F. Keibel, *Normentafeln zur entwick. d. Wirbeltiere*, fasc. 4, 1904, p. 1-165.

(7) Ces embryons ne sont pas encore pigmentés mais l'œil commence à se pigmenter; l'allantoïde forme un petit sac ovoïde de 1,8 à 3 mm de longueur; la queue de l'embryon est enroulée en deux à trois tours de spires sur le côté gauche de la partie postérieure du corps.

(8) Chez ces embryons l'allantoïde forme un sac de 4 à 6 mm de longueur, et la queue est enroulée en trois tours et demi de spires.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, Sannois, Seine-et-Oise.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude de structures chimères dans les associations : ovaire de Souris, testicule de Poulet.* Note (*) de Mlle **Berthe Salzgeber**, présentée par M. Robert Courrier.

Des ovaires provenant d'embryons de Souris âgés de 13 à 14 jours sont associés en culture aux testicules d'embryons de Poulet, puis greffés dans le cœlome d'un jeune embryon. Le développement de l'ovaire est inhibé, la plupart des cellules germinales sont détruites mais le *rete ovarii* persiste et se met en rapport avec les tubes testiculaires de la gonade mâle de Poulet pour former des structures chimères.

Ét. Wolff et J. P. Weniger (1) ont mis en contact et cultivé des organes homologues de Mammifères et d'Oiseaux. Ils ont montré que des fragments de testicule de Canard et de testicule de Souris s'associent de manière intime. Des tubes testiculaires de Souris se mettent en communication avec des tubes testiculaires de Canard en formant des tubes chimères. Les cellules de Sertoli des deux espèces animales contribuent à l'édification de la paroi des tubes; les cellules germinales de Souris et de Canard coexistent à l'intérieur d'un même tube. Des résultats analogues ont été obtenus par L. Vakaet (2) et par F. Bermann (3) qui, étudiant différents types d'association, constatent que certaines structures mixtes se réalisent plus facilement que d'autres. Des combinaisons entre ovaires de Souris et testicules d'Oiseaux effectuées en culture par Ét. Wolff et J. P. Weniger (1) montrent également une forte interpénétration des tissus.

J'ai utilisé la même technique de culture mais, pour prolonger la survie des explants associés, je les ai greffés dans un jeune embryon de Poulet. J'ai montré, au cours de recherches antérieures (4), que le testicule de Poulet exerce une action inhibitrice sur le développement de l'ovaire de Souris. Peut-on observer des formations chimères dans ce cas ?

Les ovaires de Souris, prélevés aux 13e et 14e jours de la gestation, sont associés en culture aux testicules d'embryons de Poulet âgés de 8 à 10 jours. Ces explants associés sont ensuite implantés dans le cœlome d'un jeune embryon de Poulet où ils séjournent jusqu'au stade de l'autopsie de l'hôte qui a lieu entre 14 et 19 jours. La gonade de Souris est toujours associée en entier aux fragments testiculaires. Elle est placée au contact d'un seul fragment ou entre deux fragments de gonade ♂ de Poulet.

Sur 87 embryons ayant reçu un greffon, 36 sont morts avant le 15e jour de l'incubation. Chez 18 sujets, l'implant n'a pas été retrouvé. 33 embryons autopsiés entre le 12e et le 19e jour de l'incubation possèdent un greffon.

Sur les 33 associations retrouvées dans l'embryon de Poulet :

19 ovaires avaient été explantés à l'âge de 14 jours;

14 ovaires avaient été prélevés au stade de 13 jours.

L'examen histologique des greffons révèle une altération importante des tissus ovariens. Dans les cas d'inhibition accentuée, la gonade ♀, de taille

réduite, est constituée d'un tissu indifférencié de structure lâche dans lequel on observe quelques ovocytes isolés. Dans certains greffons moins régressés, les ovocytes sont plus nombreux, groupés en îlots mais les follicules sont toujours rares ou aberrants. Ces expériences montrent que l'effet inhibiteur porte essentiellement sur les cellules germinales.

Certaines structures ne sont pas altérées. Ainsi le *rete ovarii* persiste. Il est constitué de cordons sinueux, creux, dont la paroi est formée d'une seule assise de cellules irrégulièrement disposées à gros noyaux arrondis. Or ce *rete* s'insinue dans le testicule de Poulet où il se met en rapport avec les tubes testiculaires. Deux ou plusieurs de ces tubes viennent s'aboucher dans une lacune irrégulière bordée de cellules de Souris. On reconnaît nettement les noyaux des deux espèces; ils sont plus volumineux et plus basophiles chez la Souris. Certaines cellules de Souris s'infiltrent à l'intérieur des tubes testiculaires fertiles du Poulet. Ajoutons que ces structures lacunaires ne sont visibles que si la gonade a été prélevée aux stades de 13 ou 14 jours; elle est alors fortement inhibée. Le *rete* existe dans des ovaires prélevés à des stades plus avancés mais on n'observe pas de rapports étroits entre le *rete* et les formations testiculaires du Poulet. Trois ovaires sur 19, prélevés au stade de 14 jours et 8 ovaires sur 14 explantés à l'âge de 13 jours présentent, après séjour dans l'embryon de Poulet, des tubules du *rete* en relation avec les cordons testiculaires de Poulet.

On sait que chez les free-martins des Bovidés, des connexions s'établissent entre le *rete ovarii* et les cordons médullaires de l'ovaire masculinisé [C. L. Chapin ([5]), B. H. Willier ([6])]. Le *rete* ayant tendance à se mettre en communication avec les structures testiculaires de Poulet, on peut se demander s'il ne s'agit pas là d'une forme d'intersexualité qui accompagne l'inhibition de l'ovaire. Cette interprétation appelle néanmoins des réserves. En effet, l'étude d'organes chimères montre qu'il existe des affinités nettes entre certaines structures. L. Vakaet ([2]) observe en culture la formation de structures chimères dans les associations entre tissus thyroïdiens et mésonéphritiques. Des tubes des deux organes se réunissent et s'abouchent pour former des tubes mixtes. Une telle association pourrait avoir lieu entre le *rete ovarii* et les tubes testiculaires de Poulet qui évoluent au voisinage de l'ovaire de Souris.

(*) Séance du 4 juin 1962.

([1]) Ét. Wolff et J. P. Weniger, *J. Embryol. exp. Morph.*, 2, 1954, p. 161-171.

([2]) L. Vakaet, *Arch. Anat. Micros. Morph. exp.*, 95, 1956, p. 48-64.

([3]) F. Bermann, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 911-914.

([4]) B. Salzgeber, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1576.

([5]) C. L. Chapin, *J. exp. Zool.*, 23, 1917, p. 453-482.

([6]) B. H. Willier, *J. exp. Zool.*, 33, 1921, p. 63-127.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

PHYSIOLOGIE PHONATOIRE LARYNGÉE. — *Étude électroglottographique et oscillographique du comportement neuromusculaire laryngé dans l'attaque des sons* (*voyelles, consonnes et toux*). Note (*) de MM. **Philippe Fabre**, **Robert Roëlens** et **Raoul Husson**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Le début des mouvements rythmiques rapides phonogènes des cordes vocales apparaît indifféremment durant les phases : soit de rapprochement des cordes vocales, soit d'occlusion avec renforcement de la constriction, soit d'occlusion avec détente, mais jamais en phase d'écartement des cordes vocales. Le courant d'air expiré peut commencer un peu avant, en même temps, ou un peu après. La chronologie variable de ces différents facteurs caractérise les différentes attaques de sons.

1. Entre le 3 avril et le 24 mai 1962 ont été réalisées, au Laboratoire de Physique biologique de la Faculté de Médecine de Lille, de nombreuses séries d'expériences ayant en vue d'étudier les comportements laryngés durant les principales variétés d'attaque des sons (voyelles, consonnes, toux).

Elles ont consisté à photographier, sur un oscillographe cathodique à double spot, à la fois : *a.* les vibrations de la voix captées par un micro; *b.* les glottogrammes laryngés captés par un glottographe de type dit « respiratoire », c'est-à-dire susceptible d'enregistrer à la fois les mouvements lents de constriction et de détente glottiques et les mouvements rythmés rapides des cordes vocales [(1), (2), (3), (4)].

On a fait varier, selon les phénomènes à étudier : *a.* l'intensité des émissions sonores (*grosso modo* entre 40 et 90 dB); *b.* la fréquence de la voix (entre 125 et 320 Hz en premier registre); *c.* la vitesse de balayage oscillographique; *d.* l'amplitude des déplacements verticaux des spots.

Les doubles tracés recueillis permettent d'apprécier, à 2 ou 3/1000e de seconde près : *a.* le début et la fin de la phase de rapprochement des cordes vocales; *b.* le début de l'écoulement aérien transglottique; *c.* le début du comportement phonatoire des cordes vocales (appelé autrefois improprement « vibration »); *d.* le début de l'apparition de la voix en tant que phénomène intense et périodique.

Les résultats enregistrés peuvent se résumer comme suit, en séparant (assez arbitrairement) : *a.* les attaques de voyelles; *b.* les attaques de syllabes commençant par une consonne; *c.* la toux.

2. *Comportements neuro-musculaires laryngés dans l'attaque de voyelles.* — Deux types (seulement) de comportements neuro-musculaires laryngés se différencient, suivant qu'il s'agit d'attaques dites « sur le souffle » (ou « molles ») ou d'attaques dites « dures », l'intensité de l'attaque n'y apportant que des modifications secondaires.

1° Dans les attaques dites « sur le souffle » (ou « molles »), l'écoulement aérien débute à travers les cordes vocales en phase de rapprochement.

La voix apparaît avec les glottogrammes rythmés et se poursuit tout au long d'une constriction glottique qui s'affermit.

Il arrive que la voix ne débute que 3 ou 4/100e de seconde seulement *après* l'apparition des glottogrammes au cours d'une phase de rapprochement des cordes vocales, lorsque la constriction était insuffisante.

L'accroissement de la pression sous-glottique (c'est-à-dire de l'intensité de la voix) ne modifie pas cette chronologie neuro-musculaire, mais elle accroît dans d'énormes proportions la constriction glottique qui fait suite à l'apparition des glottogrammes, ces derniers ne cessant nullement.

2° Dans les attaques dites « dures » (ou par « coup de glotte » plus ou moins intense), l'apparition du son est toujours précédée par une constriction glottique avec accolement des cordes vocales. L'apparition des glottogrammes se greffe sur cette constriction, et le son débute en général en même temps, mais parfois aussi quelques centièmes de seconde *après*. Le son se poursuit durant toute la tenue de la constriction, qui le plus souvent amorce une diminution plus ou moins rapide et ondulée (dans ce dernier cas avec apparition d'un « vibrato »).

L'accroissement de la pression sous-glottique (c'est-à-dire de l'intensité de la voix) ne modifie pas cette chronologie neuro-musculaire, mais elle accroît dans d'énormes proportions la constriction glottique initiale qui précède l'apparition des glottogrammes et de la voix.

3. *Comportements neuro-musculaires laryngés dans l'attaque de syllabes commençant par des consonnes.* — Trois types (seulement) de comportements se différencient, suivant : *a.* que la consonne soit explosive (précédée ou non d'un bruit laryngé); *b.* que la consonne soit continue sans sonorisation laryngée; *c.* que la consonne soit continue avec sonorisation laryngée (faible ou forte).

1° Dans les consonnes de type « explosif » pur (P, T, K), le comportement laryngé est identique à celui observé au cours d'une attaque « dure » (§ 2, 2° ci-dessus). La voyelle éclate sur une phase de constriction plus ou moins forte.

Dans les consonnes explosives « sonorisées » (B, D, GU), on observe quelques glottogrammes *sans voix* durant la phase de constriction, se raccordant plus ou moins bien avec ceux apparaissant avec le début brusque de la voyelle.

2° Dans les consonnes dites « continues » sans sonorisation laryngée (CH, F, S), l'air s'écoule à travers la glotte durant toute la période de tenue de la consonne. Puis une constriction s'amorce, et les glottogrammes de la voyelle (qui suit) débutent au maximum de la constriction (et parfois un peu avant), réalisant une attaque de son de type « dur » (§ 2, 2° ci-dessus).

3° Dans les consonnes dites « continues » accompagnées d'une sonorisation laryngée (J, V, Z, R, M, N, L, GN), la tenue de la consonne commence sur une phase de constriction glottique légère, qui croît rapidement, et durant laquelle des glottogrammes s'observent déjà. La voyelle éclate

avec intensité au moment où la configuration du pavillon pharyngo-buccal le permet, et en général un peu avant le maximum de constriction glottique. Le comportement laryngé se rapproche ainsi de celui observé dans les attaques dites « sur le souffle » (§ 2, 1° ci-dessus).

Pour les voyelles M, N, L, GN, la sonorisation qui précède la voyelle est déjà très intense, et se réalise sur une phase de constriction déjà très marquée.

4. *Comportement neuro-musculaire laryngé dans la toux.* — Ce comportement ne diffère en rien de celui observé dans une attaque « dure » (§ 2, 2° ci-dessus). Mais le vocalisme qui suit est très bref et parfois absent.

5. *Conclusions subsidiaires.* — Il résulte notamment ce qui suit des enregistrements recueillis :

1° Le comportement phonatoire du larynx (glottogrammes) se greffe aussi bien sur une phase de rapprochement des cordes vocales que sur une phase d'occlusion glottique tenue. Mais elle ne s'observe jamais sur une phase de dilatation respiratoire de la glotte.

2° Chez un sujet normal, le déclenchement du comportement phonatoire rapide des cordes vocales n'apparaît qu'en phase expiratoire, mais il peut précéder de quelques centièmes de seconde le début de l'écoulement aérien à travers la glotte.

3° Lorsque le comportement glottique du larynx (glottogrammes) se greffe sur une occlusion glottique, ce qui est le cas général, il se produit aussi bien en phase croissante que décroissante du tonus de constriction. Si ce tonus présente des fluctuations périodiques, la voix émise possède un « vibrato d'intensité » (5) de même période.

4° Il se confirme aussi que la constriction glottique, d'une part, et le comportement phonatoire rapide des cordes vocales, d'autre part, sont deux activités neuro-musculaires laryngées indépendantes (6).

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) Ph. Fabre, R. Husson et R. Roelens, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3041.

(2) Ph. Fabre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1386.

(3) Ph. Fabre, R. Saumont et R. Roelens, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3485.

(4) Ph. Fabre, *Annales d'Oto-Laryngologie*, 78, 1961, p. 814-824.

(5) R. Husson, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1352.

(6) R. Husson, *Physiologie de la Phonation*, Masson, Paris, 1962, § III-19 à III-23, p. 120-125.

PSYCHOPHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Sur le comportement alimentaire du Moineau domestique séjournant à la lumière naturelle ou à l'obscurité complète. L'obscuration révèle un cycle physiologique proche de* 24 h. Note (*) de MM. **Léon Vaugien** et **Marcel Vaugien**, présentée par M. Léon Binet.

Notre objet est de décrire et comparer les périodes d'alimentation de moineaux mâles (*Passer domesticus*) soumis à des conditions différentes d'éclairement : les uns séjournaient dans une volière extérieure, les autres occupaient des cages (1) placées dans une cabine totalement obscure et partiellement insonorisée.

Les expériences successives consistaient à enregistrer les visites des oiseaux aux mangeoires remplies de graines, par le jeu de contacts et de circuits électriques qui actionnaient des stylets inscripteurs. Chaque présence était signalée par un trait sur une bande de papier réglé défilant à la vitesse horaire de 15 mm.

Un stylet auxiliaire, commandé par une photopile fixée à un mètre du sol et dirigée vers l'étoile polaire, délimitait, par deux traits-repères, la période du jour durant laquelle l'éclairement naturel restait supérieur à 1000 lx. L'intensité de l'éclairement était également notée à d'autres moments à l'aide d'un luxmètre orienté comme la photopile.

Les mâles exposés à la lumière naturelle commençaient à manger, à Nantes, par temps clair, moins de 8 mn avant le lever du Soleil (temps légal en vigueur) et cessaient de s'alimenter au cours de la demi-heure précédant le coucher du Soleil. Lorsque le ciel était couvert, la période de nourriture s'écourtait d'une demi-heure environ, débutant dans le quart d'heure consécutif au lever du Soleil pour cesser près de 3/4 d'heure avant le coucher.

Les observations faites aux diverses saisons ont toujours vérifié l'ajustement de la période d'alimentation à la durée du jour, avec des fluctuations liées avant tout à la luminosité, matin et soir, de l'atmosphère. Les mesures de l'éclairement indiquaient que le Moineau reprenait ses repas pour une intensité de 50 à 160 lx et les suspendait, le soir, lorsque l'intensité déclinait au-dessous de 2 000 lx.

Le comportement des mâles maintenus à l'obscurité fut différent. Ils présentèrent une succession régulière de cycles, très voisins de 24 h, composés d'une phase d'allées et venues à la mangeoire réparties assez uniformément sur 13 h 30 mn environ, et d'une phase, vraisemblablement de repos, durant laquelle aucune impulsion n'était transmise.

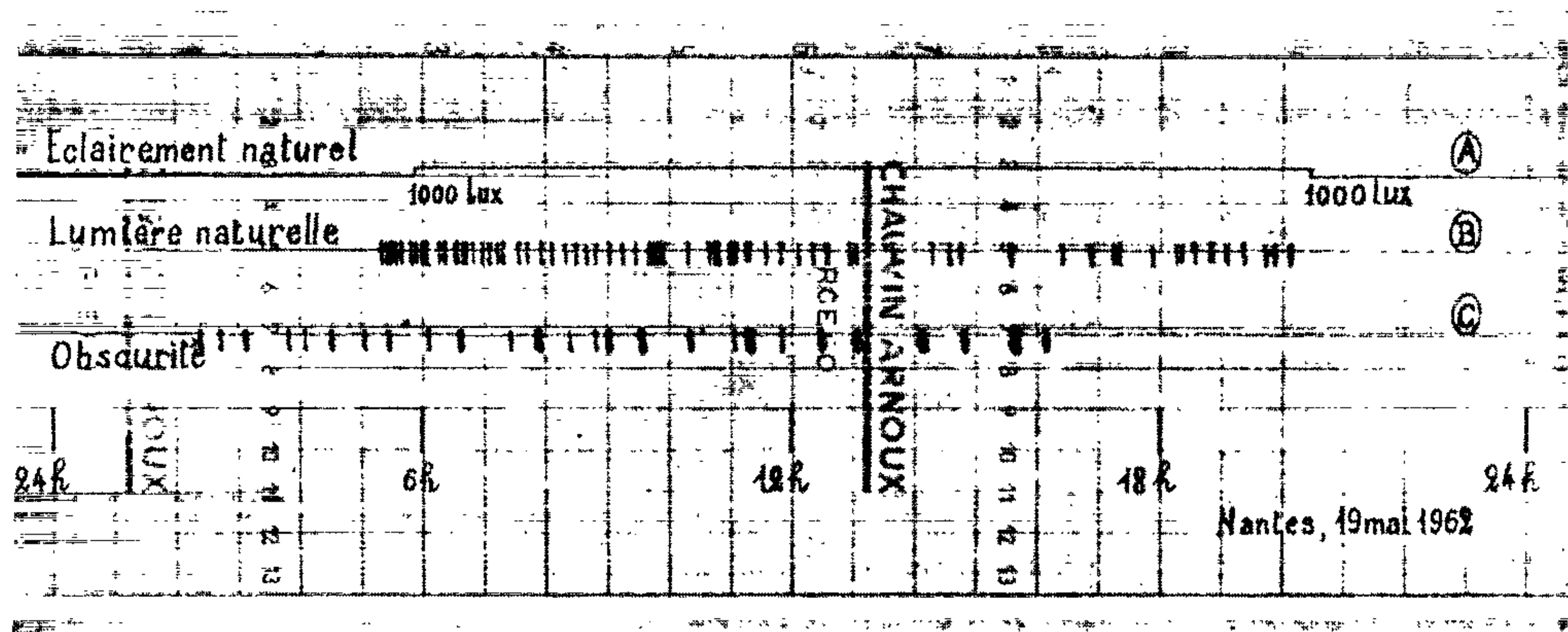
Il faut préciser toutefois que le premier repas ne se plaçait pas chaque jour tout à fait à la même heure, bien au contraire, certains sujets recommençaient à manger de plus en plus tôt, mais la plupart s'alimentaient

de plus en plus tard. La valeur moyenne de ce décalage, calculée d'après le procédé des droites de régression sur les diagrammes du premier signal quotidien, s'échelonnait, selon les individus, entre quelques minutes et une demi-heure.

Ces données conduisent aux remarques suivantes :

1. Le rythme alimentaire, tant à la lumière naturelle qu'à l'obscurité totale, est sensiblement réglé sur 24 h.

A la lumière du jour, l'étendue de la période de nourriture paraît synchronisé *avec* et *par* la durée et l'intensité de l'éclairement, ainsi qu'il ressort de ses changements annuels ou de ses fluctuations journalières. La réponse à l'intensité lumineuse dépend aussi de l'état actuel de l'oiseau puisqu'il commence à manger, le matin, alors qu'il est à jeun, pour un éclairement de 12 à 40 fois inférieur à celui relevé, le soir, lorsqu'il cesse ses repas et s'immobilise.



A. Les deux ressauts correspondent à un éclairement naturel de 1000 lx.
B. Visites à la mangeoire d'un mâle recevant la lumière naturelle.
C. Visites à la mangeoire d'un mâle dans l'obscurité totale.

Les cycles alimentaires observés à l'obscurité impliquent-ils l'incidence d'un facteur régulateur externe ? Non, car leur succession avec un écart de plusieurs minutes sur l'heure du début du cycle précédent, aboutissant à un décalage croissant par rapport à tout repère présumé de temps, est inconciliable avec une régulation par le dehors.

Nos expériences révéleraient ainsi l'existence, chez le Moineau maintenu dans le noir, d'un rythme propre voisin de 24 h, *sorte « d'horloge » interne qui, dans les conditions naturelles d'éclairement, se trouverait constamment synchronisé, « remise à l'heure », par l'influence corrective du cycle diurne de lumière.*

2. La période alimentaire des mâles obscurés, comprise entre 13 et 14 h, apparaît plus longue que celle des oiseaux recevant la lumière naturelle d'hiver. Ce fait doit être souligné, car les conditions métaboliques et de

veille qu'il sous-entend pourraient expliquer *la spermatogenèse que nous retrouvons en plein hiver, chez les mâles privés de lumière*, alors que le repos sexuel persiste chez les témoins recevant la lumière du jour.

Conclusions. — *a.* La période quotidienne d'alimentation du Moineau domestique exposé à la lumière naturelle est tributaire de la durée du jour et de la luminosité de l'atmosphère. Cette période, par temps clair, débute sensiblement avec le lever du Soleil et s'achève une demi-heure environ avant le coucher du Soleil; elle se trouve un peu écourtée par temps couvert.

b. Le Moineau séjournant à l'obscurité, dans des cages appropriées, s'alimente pendant 13 à 14 h consécutives, puis cesse de manger durant une dizaine d'heures.

c. Le comportement du Moineau privé de lumière met en évidence un cycle physiologique intrinsèque très voisin de 24 h. Ce cycle est normalement synchronisé avec la durée du jour, tandis que la période des repas accompagne la photopériode.

d. L'existence d'un comportement cyclique soulève la possibilité d'une disposition de l'oiseau à enregistrer spontanément le temps écoulé [2].

(*) Séance du 13 juin 1962.

[1] Ces cages, dépourvues de perchoir, mesuraient 45 × 70 × 15 cm. Elles ne renfermaient, de même que la volière, jamais plus de deux mâles pour chaque expérience.

[2] Cette aptitude éventuelle aiderait à expliquer la constance de la direction suivie par les oiseaux migrateurs. En effet, si le maintien de leur direction relevait d'un repérage par le Soleil, le déplacement apparent de l'astre entraînerait nécessairement une correction permanente de l'angle de vol, opération qui impliquerait de la part de l'oiseau une certaine information ou mémoire du temps écoulé.

Le rythme alimentaire spécifique pourrait aussi fournir un élément d'interprétation des migrations.

[3] L'enregistrement annexé est celui du 19 mai 1962 :

(*Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Nantes.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Nouvelles remarques sur le déterminisme de l'ovo-implantation.* Note (*) de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

La progestérone peut-elle couvrir, à elle seule, les besoins hormonaux de l'ovoimplantation ? C'est là une question posée par le retard de nidation qui accompagne, chez les Muridés, l'allaitement d'une nombreuse nichée. Ce retard peut être combattu aussi bien par l'œstrogène que par la progestérone ([1]). Chacune de ces hormones agit même *in situ* [([2]), ([3])]. On pense que l'œstrogène n'est alors utile qu'en économisant la progestérone par synergie d'épargne. Des divergences, qui donnent l'impression que l'œstrogène n'est pas nécessaire, ont été signalées aussi chez l'animal en retard expérimental de nidation ([2]). Parmi ces divergences on noterait que la surrénalectomie ([2]) ou un arrêt de 24-48 h du traitement progestéronique ([4]) peuvent permettre la nidation sans recours à l'œstrogène.

Nous apportons dans la présente Note les résultats de certaines expériences réalisées afin de vérifier la proposition selon laquelle l'intervention de l'œstrogène est, dans n'importe quel cas, indispensable à la réalisation de la nidation utérine de l'œuf chez le Rat.

Matériel et méthodes. — La castration a été pratiquée au matin du 4e jour de la gestation. Des précautions ont été prises pour respecter l'oviducte et ne pas laisser sur place des reliquats ovariens ([5]). L'apport de progestérone, était de 5 mg par jour, par voie sous-cutanée. De tels animaux, gestants, castrés et traités par la progestérone ont formé les groupes suivants :

Groupe A. — 18 animaux, divisés en trois lots, reçoivent par voie sous-cutanée un apport supplémentaire de progestérone comme suit : 1° 80 mg une seule fois le 7e jour; 2° 20 mg deux fois par jour du 7e au 11e jour de la gestation; 3° 40 mg une fois par jour du 7e au 11e jour. Une première laparatomie est pratiquée au 14e jour de la gestation. Le lendemain de cette opération, on injecte la dose révélatrice standard (DRS) de 0,1 µg de 17.β-œstradiol ([6]). Quatre jours plus tard, on procède à un nouvel examen.

Groupe B. — Vers le 14e jour de la gestation, on procède à un arrêt du traitement progestéronique durant 24 ou 48 h. Une laparatomie est pratiquée quatre jours après la reprise de ce traitement. Les animaux reçoivent alors la DRS et sont de nouveau examinés quatre jours plus tard.

Groupe C. — Les animaux subissent une surrénalectomie le 9e jour de la gestation et reçoivent alors, comme boisson, 1 % de NaCl. La laparatomie exploratrice est pratiquée au 16e jour. Ces animaux reçoivent à la suite la DRS et sont réexaminés dans les mêmes délais.

Tableau I.

Groupe.	Nombre d'animaux.	Traitement.	1re laparatomie. Nombre d'animaux avec nidations.	2e laparatomie. Nombre d'animaux avec nidations.	Nombre moyen des nidations.
A_1........	6	Progestérone 80 mg une seule fois	0	3	3,6
A_2........	6	Progestérone 20 mg deux fois par jour	0	3	2
A_3........	6	Progestérone 40 mg par jour	0	2	1,5
B_1........	12	Arrêt du traitement progestéronique durant 24 h	0	10	6,1
B_2........	9	Id. durant 48 h	0	8	5,8
C.........	12	Surrénalectomie le 9e jour	0	8	5,1

Groupe D. — A ce groupe appartiennent les animaux traités par un apport local d'hormones ovariennes (3). Le 10-12e jour de la gestation, on injecte la dose donnée dans 1/100 de millilitre d'huile de sésame, sur trois points du tissu adipeux entourant les vaisseaux de la corne utérine gauche. Une laparatomie exploratrice est alors réalisée trois jours plus tard. Les animaux n'ayant pas nidé sont traités le lendemain par la DRS. Ceux qui ont répondu au traitement local reçoivent l'œstrogène seulement trois jours plus tard. La majorité de ces derniers présente, à la suite d'un tel traitement, des superimplantations (7).

Tableau II (Groupe D).

Nombre d'animaux (*).	Traitement appliqué à la corne gauche. (µg).	1re laparatomie. Nombre d'animaux avec nidations.	1re laparatomie. Nombre moyen des nidations. Corne droite	1re laparatomie. Nombre moyen des nidations. Corne gauche.	2e laparatomie. Nombre d'animaux (**) avec nidations.	2e laparatomie. Rapport du nombre des nidations corne gauche / corne droite.
8.....	Œstradiol 0,005	6	0	2,2	2	0,69
».....	» 0,0025	0	0	0	7	0,9
».....	Progestérone 250	0	0	0	6	0,68
».....	» 50	0	0	0	7	0,9
10.....	Progestérone 250 + œstradiol 0,0025	0	0	0	8	0,28
7.....	Progestérone 250 + œstradiol 0,001	1	0	2	5	0,75
12.....	Progestérone 50 + œstradiol 0,0025	6	0	1,8	5	0,36

(*) Rattes castrées au 4e jour de la gestation, traitées par 5 mg de progestérone par jour.
(**) Animaux sans nidations à la 1re laparatomie.

Résultats. — Par l'ensemble des résultats obtenus, et figurant dans les tableaux I et II, il ressort que : dans tous les cas l'œstrogène, offert par voie générale ou par voie locale, a été constamment à l'origine de la réalisation de l'ovoimplantation. Pour l'action locale, dans les conditions de nos expériences, le seuil est de l'ordre de 0,005 µg de 17.β-œstradiol. Ni l'arrêt, ni l'apport accru de progestérone n'ont manifesté un effet favorable. Il en était de même pour la totalité des animaux surrénalectomisés. L'apport local de progestérone, à la dose de 50 ou 250 µg, n'a pas permis, seul, dans aucun cas, la réalisation de la nidation. Mais la présence locale de progestérone semble avoir favorisé l'effet, autrement négatif, de 0,0025 µg d'œstradiol. Cependant, pour cette même dose d'œstrogène, l'augmentation de l'apport local de progestérone à 250 µg n'a permis l'obtention d'aucune nidation. Ce traitement, comme il ressort du nombre réduit des nidations obtenues après la DRS, semble, au contraire, avoir eu plutôt une action nocive. Une telle action a été apparente aussi chez les animaux traités par des fortes doses de progestérone (groupe A).

Dans les mêmes conditions techniques, mais opérant chez l'animal qui allaite, Yochinaga a signalé l'obtention des nidations en temps normal par l'application locale de 20-100 µg de progestérone ([3]). On remarquera parmi nos résultats que la présence d'œstrogène à des taux par eux-mêmes insuffisants peut être mise en valeur par l'apport simultané de progestérone. Il se peut que, chez l'animal qui allaite, l'ovaire garde une certaine activité œstrogénique. Les expériences de S. Bloch appuient cette hypothèse.

Des recherches antérieures nous permettent de penser que l'effet de l'œstrogène serait lié avec la réalisation d'une augmentation locale de la perméabilité capillaire ([8]). Il est à noter que parmi les substances qui alors se concentrent dans la région utérine présentant cette modification vasculaire, figure la progestérone ^{14}C ([9]).

(*) Séance du 4 juin 1962.

([1]) *Voir* bibliographie dans R. Courrier et M. Baclesse, *IIIe Réunion des Endocrinologistes de langue française*, 1955, p. 1036.

([2]) G. Mayer, *Colloque sur les fonctions de nidation utérine*, Bruxelles, 1960, Masson et Cie, Paris, p. 1-32.

([3]) K. Yochinaga, *J. Repr. Fert.*, 2, 1961, p. 35.

([4]) T. H. Johnson et M. C. Shelesnyak, *J. Endocrin.*, 17, 1958, p. xxi.

([5]) A. Psychoyos et J.-J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 156, n° 1, 1962, p. 46.

([6]) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1616.

([7]) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1504.

([8]) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1515.

([9]) A. Psychoyos, Expériences en cours.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Le contrôle du poids placentaire par les hormones gonadiques chez la Ratte hypophysectomisée.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Alloiteau** et Mlle **Germaine Acker**, présentée par M. Robert Courrier.

En l'absence d'hypophyse, l'œstrogène reste capable de s'opposer à l'hypertrophie placentaire secondaire à une carence œstrogénique ou même de provoquer une atrophie. La progestérone à fortes doses est peu efficace. Les androgènes ne le sont qu'en présence d'ovaire.

Compatible avec la poursuite de la gestation si elle est faite après le 12e-13e jour (le 1er jour étant celui du bouchon vaginal), l'hypophysectomie a, sur les poids fœtal et placentaire, un effet diversement apprécié : nul ([1]), dépression non significative ([2]) ou significative ([3]). Ainsi l'hypophysectomie n'affecte guère le poids placentaire (P. P.); de même modifie-t-elle peu l'équilibre œstroprogestéronique assuré, en fin de gestation, par le système placenta-corps jaune (C. J.) ([4]).

Une récente Note ([5]) a montré que la croissance placentaire, favorisée par une carence œstrogénique, est, à l'inverse, inhibée par un excès d'œstrogène (ou de progestérone). La présente Note prouve que ces phénomènes ne sont pas sous contrôle hypophysaire.

Matériel et méthodes. — Après hypophysectomie au 9e jour, suivie d'injections de progestérone jusqu'au 13e jour, de gros C. J. gestatifs se développent, qui assurent, à eux seuls, l'évolution ultérieure de la gestation ([6]). L'hypophysectomie au 4e jour est suivie d'une destruction des C. J. ([6]), d'où une double carence : en progestérone et en œstrogène. La première nécessite un traitement progestéronique indéfiniment prolongé; la seconde est partiellement compensée par une injection quotidienne de 0,1 μg d'œstradiol du 7e au 13e jour. Certaines rattes sont privées d'un ovaire et, sur l'autre ovaire, de tous les C. J. sauf un. Les injections hormonales sont faites chaque jour vers 14 h. Le sacrifice a lieu le matin entre 9 et 11 h. Sauf exception, ne sont mentionnés que les poids des placentas avec petits vivants.

Résultats. — Inscrits dans le tableau ci-dessous, ils appellent quelques remarques :

a. L'hypophysectomie n'affecte guère le P. P. au 21e jour (*cf.* I et III), mais abaisse significativement le poids fœtal de $3{,}15 + 0{,}435$ g à $2{,}95 \pm 0{,}37$ g ($p < 0{,}02$). Le P. P. qui, chez la Ratte entière, diminue du 21e au 22e jour (*cf.* I et II), tend à s'élever entre le 21e et le 23e jour chez la Ratte sans hypophyse (*cf.* III et IV). La différence est nette ($p<0{,}01$) entre les groupes II et IV.

			Traitement.									
			Progestérone.		Œstradiol.		Androgène.			Nombre		Poids des placentas (mg) moyenne ± écart-type.
Exp. N°	Hypophysectomie (date).	Opération ovaire (13e jour).	Dose (mg).	Date.	Dose (µg).	Date.	Nature et dose (mg).	Date.	Sacrifice (date).	de rattes.	de placentas.	
I	–	–	–	–	–	–	–	–	21	14	114	441 ± 63
II	–	–	–	–	–	–	–	–	22	9	81	417 ± 51
III	9	–	4	9-13	–	–	–	–	21	6	37	429 ± 68
IV	9	–	4	9-13	–	–	–	–	23	6	52	447 ± 71
V	9	–	4 40	9-12 13-20	–	–	–	–	21	9	60	388 ± 49
VI	9	–	4	9-13	2,5	13-20	–	–	21	5	37	401 ± 51
VII	9	1 C. J.	4	9-13	–	–	–	–	21	7	54	591,5 ± 100
VIII	9	»	4	9-20	–	–	–	–	21	6	50	586 ± 140
IX	9	»	4	9-13	2,5	14-20	–	–	21	8	32	440 ± 64
X	9	»	4	9-20	2,5	14-20	–	–	21	4	39	427 ± 68
XI	9	»	4	9-13	–	–	DHA ([a]) 2.5	14-20	21	3	25	421 ± 76
XII	9	»	4	9-13	–	–	Testo. ([b]) 2,5	14-20	21	4	35	449 ± 69
XIII	9	Cast. ([d])	4	9-20	–	–	–	–	21	2	6	655 ± 313 | 7 D. F. P. ([c]). moy. 736 |
XIV	13	Cast.	40	13-20	–	–	–	–	21	4	29	547 ± 100
XV	9	»	4	9-20	0,5	13-20	–	–	21	3	14	718 ± 177
XVI	9	»	4	9-20	0,5	13-20	Testo. 2.5	14-20	21	3	27	662,5 ± 123
XVII	13	»	4	13-20	2,5	13-20	–	–	21	5	31	460 ± 78
XVIII	13	»	4	13-20	0,5	13-20	–	–	21	5	21	624 ± 151
XIX	4	–	4	4-20	0,1	7-13	–	–	21	8	14	898 ± 260 (15 D. F. P moy. 560)
XX	4	–	4	4-20	0,1 0,5	7-13 14-20	–	–	21	6	18	539 ± 215
XXI	4	–	4	4-20	0,1 2,5	7-13 14-20	–	–	21	8	35	488 ± 74

([a]) DHA, déhydroisoandrostérone.
([b]) Testo., testostérone.
([c]) D. F. P., dissociation fœto-placentaire.
([d]) Cast., castration.

b. Injectée après le 13e jour, la progestérone est inefficace à la dose de 4 mg (*cf.* VII et VIII, IX et X). La dose de 40 mg atrophie les placentas lorsque sont présents des C. J. sécrétant de l'œstrogène (*cf.* III et V), mais n'empêchent pas les gros placentas lorsqu'il y a carence œstrogénique totale (*cf.* XIII et XIV).

c. Qu'elle soit relative [ablation de tous les C. J. sauf un (VII et VIII)] ou totale [destruction des C. J. (XIX) ou castration (XIII)], la carence œstrogénique élève toujours significativement le P. P. Chez la Ratte conservant tous ses C. J., 2,5 µg d'œstradiol abaissent le P. P. (*cf.* III

et VI, $p = 0,05$). La même dose, en cas de carence œstrogénique, ramène le P. P. à la normale (*cf.* VII et IX, VIII et X) ou vers la normale (*cf.* XIII et XVII, XIX et XXI). Mais 0,5 μg d'œstradiol constitue un traitement totalement (*cf.* XIII et XV) ou relativement (*cf.* XIX et XX) inefficace.

d. La testostérone n'affecte pas directement le P. P. (*cf.* XV et XVI); la présence d'un ovaire porteur d'un seul C. J. la rend efficace (*cf.* VII et XII). Il en va de même pour la déhydroisoandrostérone (*cf.* VII et XI). Ces androgènes sont probablement transformés en œstrogène par le C.J. (7).

Commentaires. — Nous confirmons les conclusions de notre Note précédente (5). Tout indique que le P. P. est réglé par l'action synergique de la progestérone et de l'œstrogène. Pour des doses considérées comme physiologiques, l'œstrogène semble plus efficace que la progestérone; les rattes porteuses d'un seul C. J. le montrent bien (*cf.* VII, VIII et IX). Entre le 13e et le 21e jour, la sécrétion quotidienne d'œstrogène par l'ensemble des C. J. équivaut à environ 2,5 μg d'œstradiol injectés en une fois chaque jour.

On admet qu'il existe un équilibre hormonal gestatif, dont on ne précise d'ailleurs pas les facteurs. Or la Ratte hypophysectomisée montre que, pour l'essentiel, cet équilibre de fin de gestation est réalisé par deux organes : le C. J. qui sécrète progestérone et œstradiol; le placenta qui maintient les C. J. La lutéotropine placentaire, responsable de la sécrétion progestéronique, stimule-t-elle aussi la sécrétion d'œstrogène par le C. J. ? Autrement dit, le message envoyé au C. J. par le placenta est-il simple ou double ? C'est un point qu'il nous semble important d'élucider avant de rechercher si l'hypertrophie placentaire secondaire à une carence œstrogénique traduit l'exaltation d'une fonction placentaire de stimulation du C. J. et est, en conséquence, assimilable à une hypertrophie compensatrice.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) R. M. CAMPBELL, R. INNES et H. W. KOSTERLITZ, *J. Endocrinol.*, 9, 1953, p. 680.
(2) E. STROBEL, *Z. Ges. exp. Med.*, 134, 1961, p. 388.
(3) E. KNOBIL et W. L. CATON, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 198.
(4) J. J. ALLOITEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1343.
(5) J. J. ALLOITEAU et G. ACKER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3901.
(6) J. J. ALLOITEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 2009; 152, 1958, p. 707.
(7) J. J. ALLOITEAU et G. ACKER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1566.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets à long terme et effets précoces de la castration sur les cellules neurosécrétoires du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel (NHLDI) chez le Cobaye mâle.* Note (*) de MM. **Julien Barry** et **Jean-François Torre**, présentée par M. Robert Courrier.

A long terme la castration détermine chez le cobaye mâle une diminution notable du nombre des cellules du NHLDI en état de charge glandulaire, cette diminution étant comprise en moyenne entre 50 et 80 %. A court terme par contre la castration entraîne une augmentation brusque et spectaculaire des éléments en état de charge sécrétoire. Les apparences histologiques suggèrent que ces réactions traduisent la résultante (variable dans le temps) de processus de cession et de processus de synthèse *spécifiquement* liés à la chute du taux des androgènes gonadiques circulants. Elles semblent rigoureusement conformes aux prévisions déduites de l'hypothèse d'une intervention des cellules du NHLDI dans le contrôle de la sécrétion préhypophysaire d'ICSH.

Les observations rapportées dans cette Note [1] ont été faites sur un lot de 47 cobayes mâles adultes répartis en trois groupes :

Groupe I : 10 mâles servant de témoins.

Groupe II : 15 mâles sacrifiés 1 à 7 mois après castration bilatérale.

Groupe III : 22 mâles sacrifiés 1 à 3 jours après castration bilatérale.

Nos examens, faits selon les conditions précisées dans des Notes antérieures [[2], [3]] peuvent être résumés comme suit :

Témoins. — Dans le groupe I nous avons observé, pour les divers animaux étudiés, des nombres individuels de coupes de cellules en état de charge de 1000, 339, 825, 465, 444, 342, 300, 1262, 108 et 1, soit en moyenne, un peu plus de 500 coupes de cellules par animal.

Mâles castrés depuis 1 à 7 mois. — Dans la 1re série du groupe II (6 animaux castrés depuis 1 mois) nous avons observé des nombres individuels de 84, 26, 526, 284, 24 et 166, soit une moyenne de 185 coupes de cellules par animal.

Dans la série du groupe II (4 animaux castrés depuis 6 mois) nous avons observé des nombres individuels de 114, 1, 183 et 115 soit une moyenne de 103 coupes de cellules par animal.

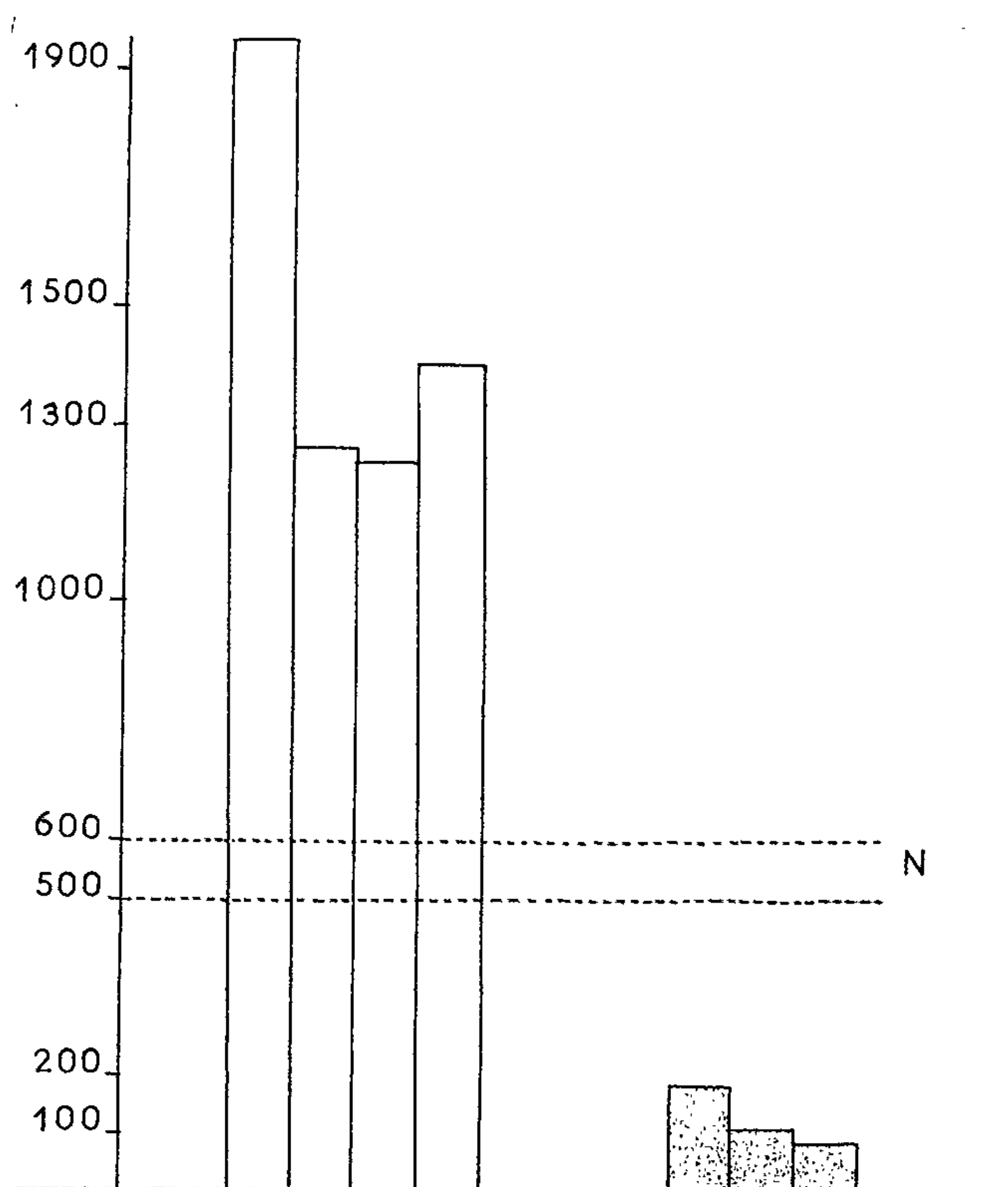
Dans la 3e série du groupe II (5 animaux castrés depuis 7 mois) nous avons observé des nombres individuels de 112, 20, 190, 54 et 61, soit une moyenne de 87 coupes de cellules par animal.

Par ailleurs les cellules du NHLDI décomptées présentent généralement une diminution individuelle très notable de leur charge glandulaire, ce fait étant particulièrement net chez les animaux castrés depuis 6 et 7 mois.

A long terme la castration détermine donc chez le Cobaye mâle une diminution importante (50 à 80 %) du nombre de cellules du NHLDI en état de charge sécrétoire et une diminution (encore plus marquée) de la quantité totale des produits de sécrétion présents au niveau des NHLDI. Compte tenu de l'hypothèse que nous avions émise il y a quelque temps [1]

de l'intervention des cellules du NHLDI dans le contrôle de la sécrétion préhypophysaire de gonadostimuline B et de l'élévation du taux plasmatique de cette hormone chez les animaux castrés, nous interprétons les résultats précédents comme liés à une hyperactivité de ces cellules, avec déplétion de leurs produits d'élaboration glandulaire (5).

Mâles castrés depuis 1 *à* 3 *jours.* — Dans les 24 h qui suivent la castration (6 animaux) on observe une augmentation spectaculaire du nombre de cellules du NHLDI en état de charge granulaire (3125, 659, 1357, 1030, 4256 et 1247) avec la moyenne, très élevée, de 1947 coupes de cellules par animal.



Variations numériques des cellules du NHLDI en état de charge sécrétoire chez des cobayes mâles castrés. (Moyenne des séries.)
A gauche : Cobayes mâles castrés respectivement depuis 24 h (6 animaux), 36 h (4 animaux), 48 h (6 animaux) et 72 h (6 animaux).
A droite (en pointillés) : Cobayes mâles castrés respectivement depuis 1 mois (6 animaux), 6 mois (4 animaux) et 7 mois (6 animaux).
Les tirets horizontaux indiquent les limites entre lesquelles sont comprises les moyennes des séries de témoins normaux (N).

Certains nombres individuels (3125, 4256) sont particulièrement importants et dépassent de loin ceux que nous avions observés sur plus de 200 cobayes, pour lesquels le nombre maximal était inférieur à 2 300.

L'augmentation spectaculaire précoce entraînée par la castration s'observe, bien que légèrement atténuée, pendant plusieurs jours, avec une

moyenne de 1251 après 36 h (4 animaux : chiffres individuels : 1837, 522, 1800, 846), de 1235 après 48 h (6 animaux, chiffres individuels : 1326, 1302, 579, 2338, 1322, 545) et de 1398 après 72 h (6 animaux, chiffres individuels : 385, 1005, 1177, 1980, 3203 et 540).

Chez ces animaux, la plupart des cellules des NHLDI présentent une charge sécrétoire individuelle considérable, en même temps que le pourcentage des types en voie d'excrétion active (types III et VII et types « spumeux ») augmente progressivement.

La rapidité des modifications précédentes et leur importance conduisent à penser qu'il s'agit d'une réaction spécifique des cellules du NHDLI, vraisemblablement liée à la chute du taux des androgènes gonadiques circulants.

Ces divers résultats apparaissent conformes à l'hypothèse d'une intervention des cellules neuroglandulaires gomorinégatives du NHLDI dans le contrôle de la sécrétion (*élaboration* et *cession*) préhypophysaire d'ICSH.

Plusieurs séries expérimentales ont été entreprises dans le but d'éprouver cette hypothèse et de préciser les modalités de ce contrôle (lésions stéréotaxiques; actions inhibitrices éventuelles du propionate de testostérone, de la réserpine ou de la progestérone sur la réaction précoce à la castration chez le mâle et chez la femelle, etc.). Nous espérons pouvoir rapporter prochainement les premiers résultats de ces recherches.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle G. Palu.

(2) J. BARRY et J. LEONARDELLI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 747.

(3) J. BARRY, S. SLIMANE-TALEB et J. F. TORRE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1674.

(4) J. BARRY, CL. BUGNON, CHR. GIROD, J. LEONARDELLI, S. SLIMANE-TALEB et J. F. TORRE, *C. R. Soc. Biol.*, Alger, 155, 1961, p. 735.

(5) J. BARRY et J. F. TORRE, *C. R. Soc. Biol.*, Alger, 155, 1961, p. 2309.

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie de la Faculté de Médecine, Alger.*)

BIOLOGIE. — *Étude au microscope électronique d'une tumeur cutanée bénigne associée à un virus du groupe Pox chez un Passereau* (Prunella modularis). Note (*) de Mlle **Anne Grégoire**, MM. **Jean-Pierre L'Hardy** et **Étienne de Harven** [1], présentée par M. Robert Courrier.

L'étude de l'ultrastructure d'une tumeur épithéliale bénigne chez un passereau [2] a permis de suivre la différentiation et l'incorporation dans des corps d'inclusion intracytoplasmiques d'un virus du groupe Pox. Les cellules infectées contiennent des formations lamellaires paracristallines de nature inconnue.

Les virus de la variole aviaire sont susceptibles de déterminer chez l'Oiseau une affection généralisée et rapidement mortelle ou au contraire des lésions cutanées bénignes [3]. Cultivés sur membrane chorio-allantoïdienne de poulet [4] ils ont un aspect très proche de celui du virus du *Molluscum contagiosum* humain [[5], [6], [7]]. Nous avons étudié cinq cas d'épithélioma contagieux chez un passereau sauvage, l'Accenteur mouchet. Le matériel provient de la région de Roscoff (Finistère) où 18 % des Accenteurs présentent des lésions hyperkératosiques, pouvant atteindre la taille d'un pois et siégeant aux articulations des phalanges ou du tibiotarse et du tarsométatarse [8], rarement sur les paupières [9]. La tumeur semble bénigne et serait susceptible de régression spontanée [9].

Microscopie optique (fixation à l'alcool-formol-acide acétique) (*fig.* 1). — L'épiderme est très épaissi. Ses cellules, hypertrophiées contiennent un volumineux noyau clair qui reste visible dans les couches superficielles et des corps d'inclusion intracytoplasmiques, colorables par l'éosine et la fuchsine, peu par le Feulgen, pas du tout par le PAS, le vert de méthyle et la pyronine. Dans la couche germinative les mitoses sont abondantes mais normales. La jonction dermo-épidermique est intacte. De très nombreux mononucléaires et plasmatocytes infiltrent le derme; ils ne contiennent aucun corps d'inclusion analogues à ceux décrits chez le Canari [10].

Microscopie électronique (fixation au Palade, inclusion au métacrylate, coloration à l'acétate d'uranyle, examen à l'Elmiskop I de Siemens). — Les cellules tumorales contiennent de nombreuses particules dispersées dans le cytoplasme ou groupées dans les corps d'inclusion sans qu'aucun stade intranucléaire n'ait été vu jusqu'à présent, contrairement à certaines observations récentes [11]. Le premier stade visible de leur évolution est un viroplasme (*fig.* 2) de contraste supérieur à celui du cytoplasme environnant. Il est bordé par des membranes incomplètes, épaisses de 15 à 17 mμ. L'isolement d'une partie du viroplasme par ces membranes forme des particules sphéroïdales dont le diamètre moyen est de 340 mμ (*fig.* 2 et 3). Certaines présentent un nucléoïde très dense, d'environ 135 mμ, le plus souvent excentrique. La membrane peut être doublée partiellement

par une seconde formation membranaire de même densité et qui lui est parallèle.

Dans les corps d'inclusion sont groupées des formes plus complexes (*fig.* 3, 4 et 5), présentant de la région centrale à la périphérie (*fig.* 5) un disque déprimé en son milieu, de faible contraste électronique à l'exception de quelques filaments mal définis et entouré de trois membranes dont l'interne apparaît très contrastée. Notre technique ne nous permet pas de décider s'il s'agit d'une caractéristique propre de cette membrane ou d'une affinité particulière pour l'osmium ou l'acétate d'uranyle. Cet ensemble mesure 300 mμ de long et 45 d'épaisseur maximale. Il est entouré par une zone amorphe qui le sépare de la paroi extérieure épaisse de 30 mμ, formée de deux membranes minces et d'une enveloppe festonnée paraissant résulter de la coalescence de petites vésicules. Celles-ci forment souvent des chaînettes agglomérées dans un matériel dense et homogène qui remplit partiellement le corps d'inclusion. Cette enveloppe est caractéristique des corps d'inclusion et les rares particules semblables qu'on trouve isolées dans le cytoplasme cellulaire en sont toujours dépourvues (*fig.* 4). Les virus partiellement engagés dans le corps d'inclusion ne possèdent de membrane festonée que sur la portion de la surface déjà incluse (*fig.* 4). La taille des particules complètes est de 390 mμ sur 220. Leur aspect allongé n'est pas un artéfact, les grands axes étant orientés dans toutes les directions.

Outre les particules virales nous avons observé de volumineux pseudo-cristaux parallélipipédiques qui semblent résulter de l'empilement de fibres ou de lamelles (*fig.* 2). Ils présentent une striation transversale par rapport à leur grand axe, de périodicité comprise entre 10 et 11 mμ (*fig.* 3 et 6), visible dès l'empilement de quelques-unes de ces lamelles pour autant que l'incidence de la coupe soit favorable. Fréquents dans les cellules infectées, ils n'ont jamais été vus jusqu'ici dans les cellules saines.

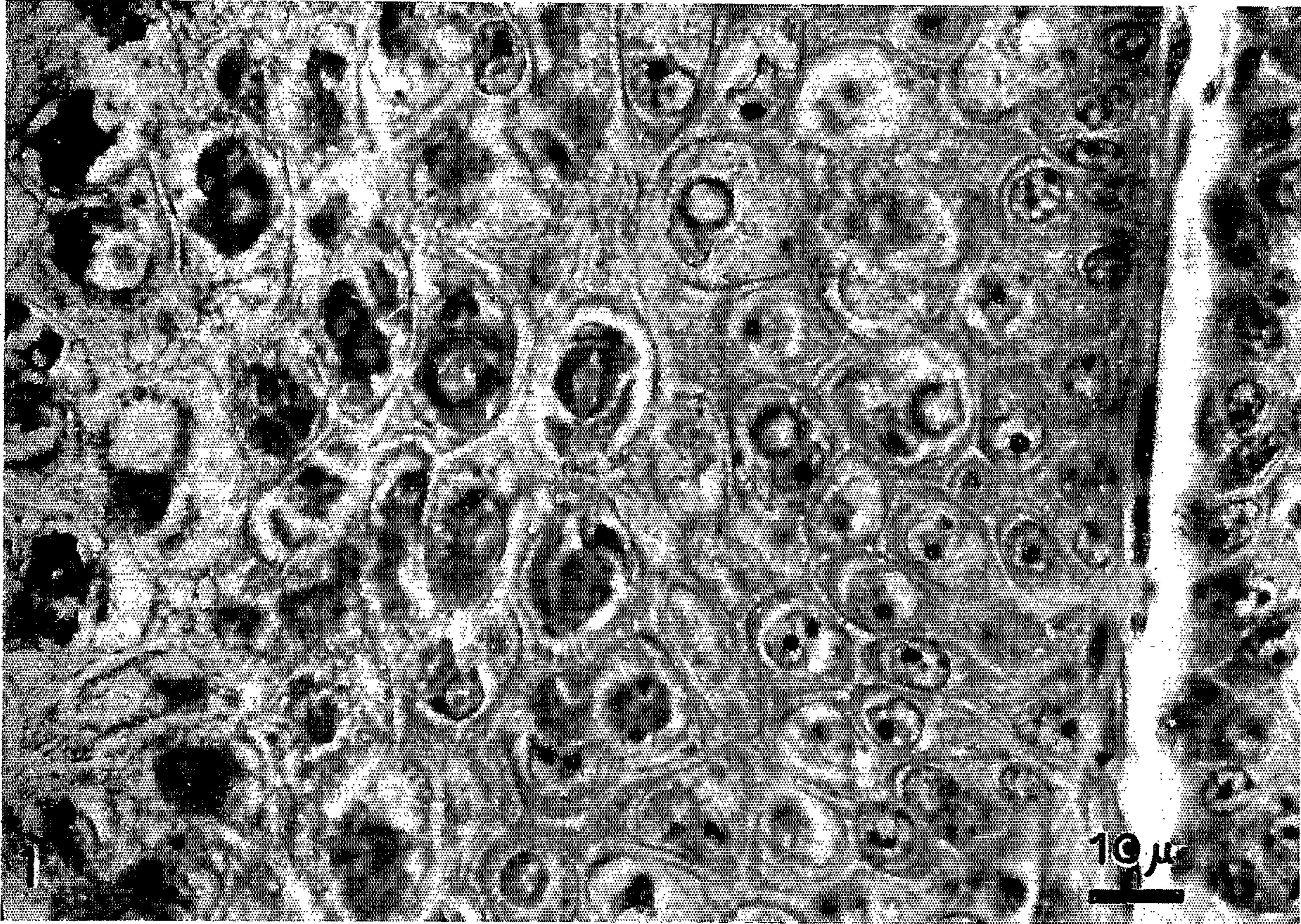
Le virus que nous avons observé est très semblable à ceux décrits dans les histiocytes de Canaris infectés avec une souche de virus Pox ([8]). Notons cependant chez l'Accenteur, l'absence de corps d'inclusion dermiques, la plus grande complexité des membranes du virus mûr et la présence

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Aspect de l'épithélium en microscopie optique (coloration à la fuchsine-tartrasine). Noter l'hypertrophie cellulaire, le gonflement des noyaux et les corps d'inclusion.

Fig. 2. — Cellule épithéliale des couches profondes. A, viroplasme et membranes incomplètes (→); B, formes jeunes complètes; *n*, nucléoïde; *m*, membranes incomplètes doublant la membrane vraie. (G × 22 600.)

Fig. 3. — Outre les particules jeunes, on remarque des formes plus âgées (*a*), un corps d'inclusion (*b*) et un cristal (*c*) où la striation est bien visible. (→) : membranes doublant l'enveloppe virale. (G × 24 100.)


1
10 μ

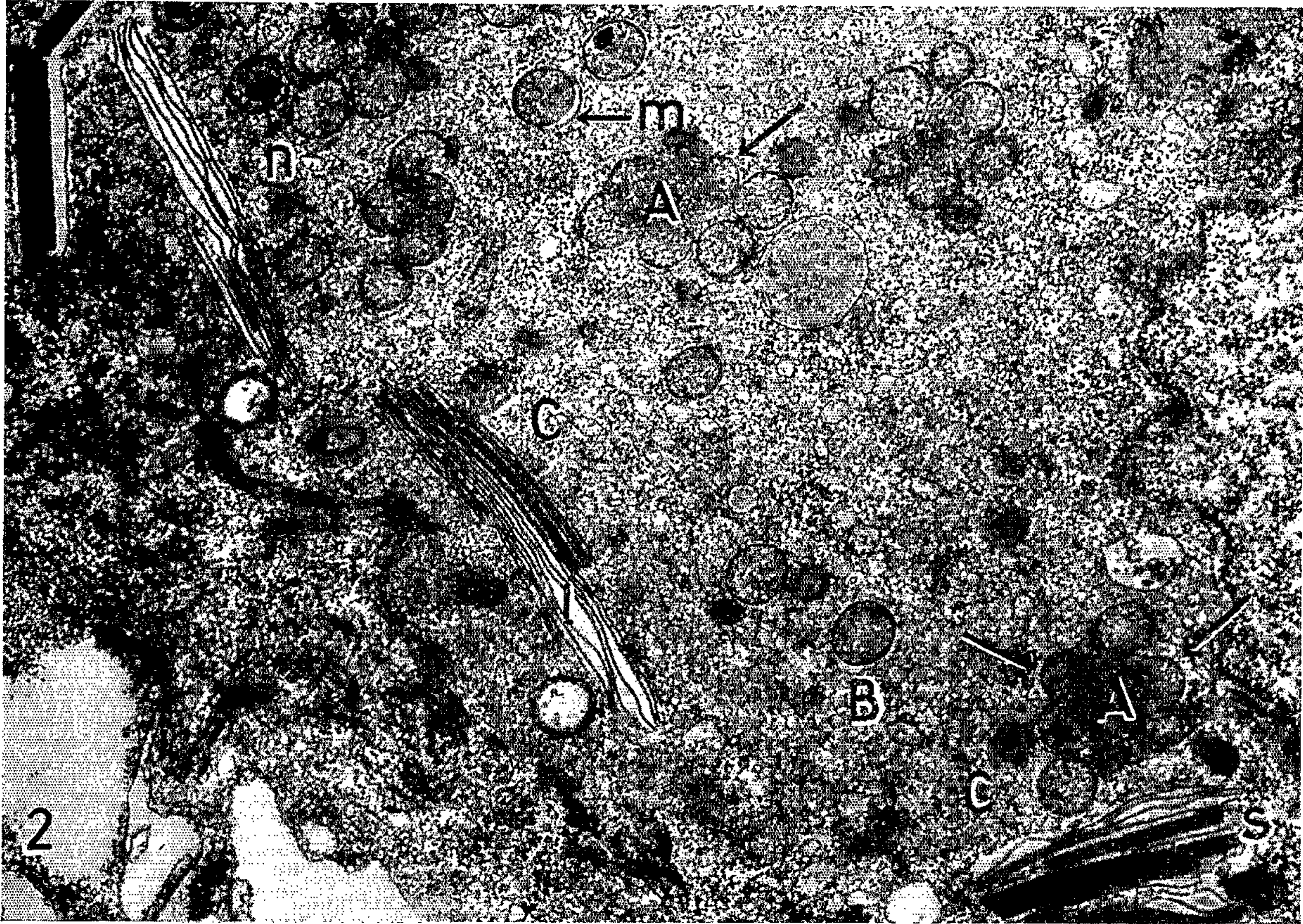

n
m
A
C
B
A
C
S
2

PLANCHE II.



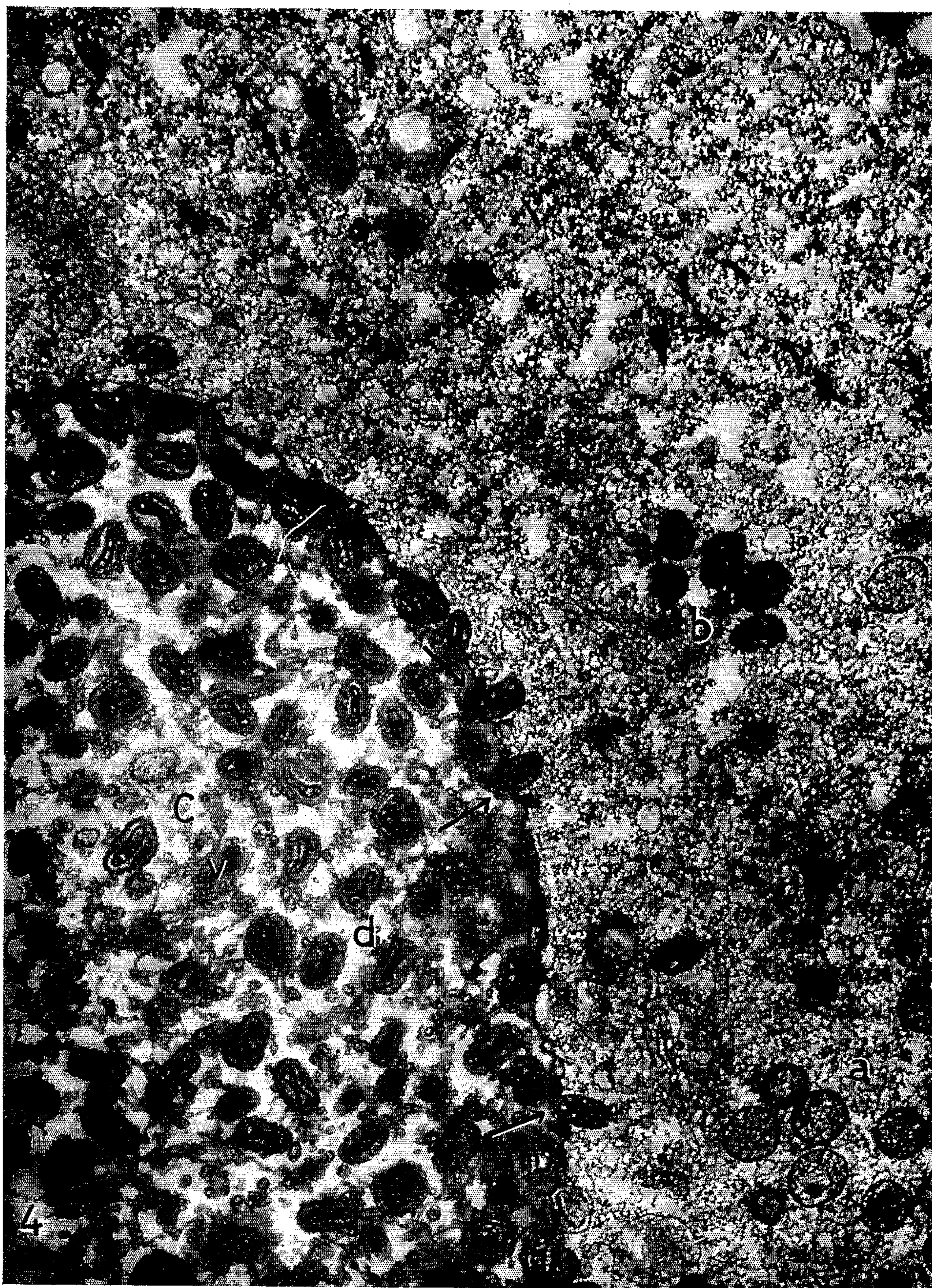
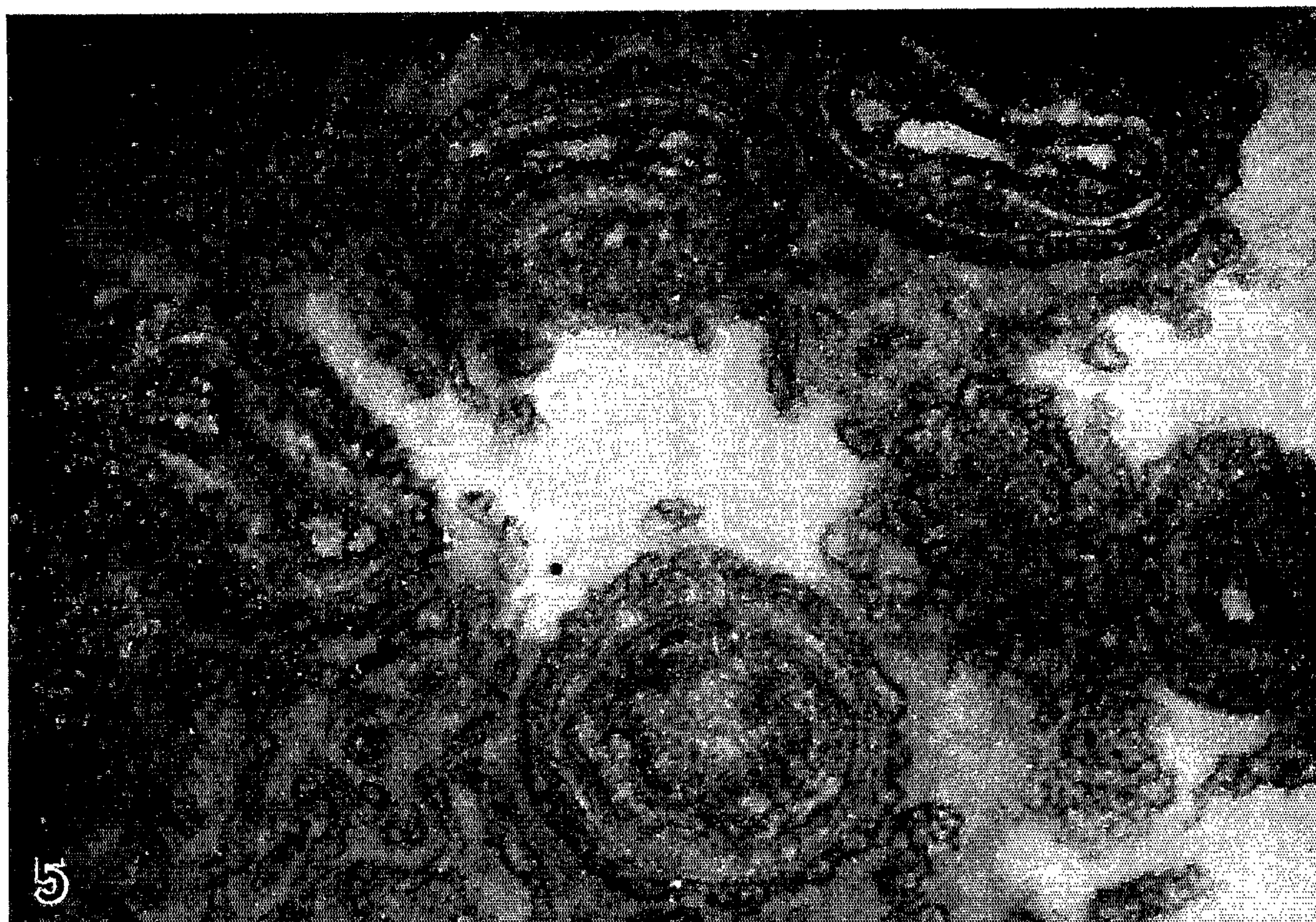

b
c
v
d
a
4

PLANCHE IV.



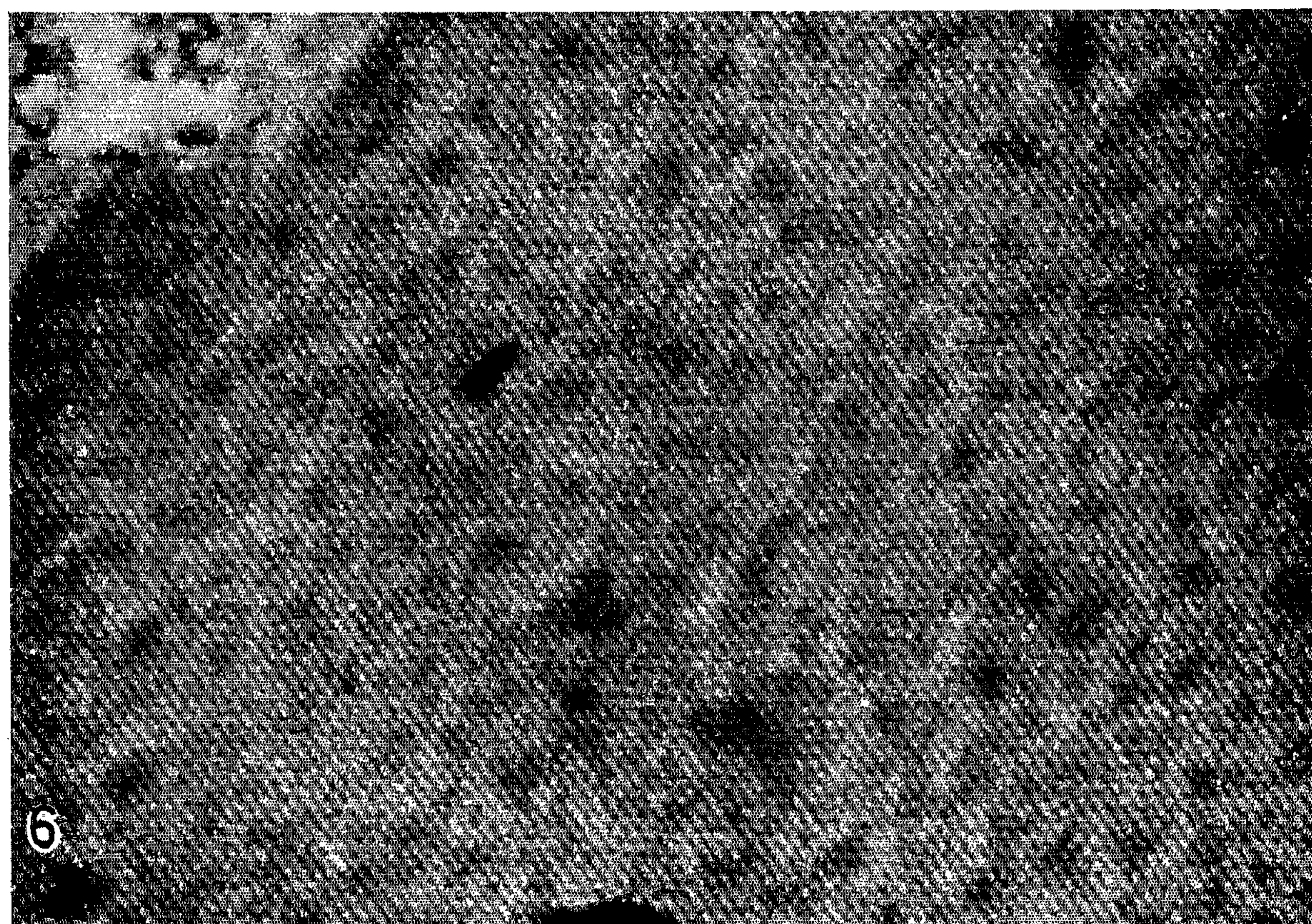


Fig. 4. — Dans le cytoplasme, particules jeunes avec ou sans nucléoïde (*a*), et un groupe de particules plus âgées (*b*). Dans le corps d'inclusion (*c*), virus mûrs (*d*) et amas de vésicules (*v*). Les flèches indiquent des particules à moitié engagées dans le corps d'inclusion et ne présentant d'enveloppe vésiculaire que sur la moitié de leur surface. (G × 31400.)

Fig. 5. — Particules mûres à fort grossissement. (G × 132 000.)

Fig. 6. — Cristalloïde intracytoplasmique. La striation périodique est bien visible. (G × 144 000.)

de cristaux intracytoplasmiques évoquant les structures lamellaires décrites en association avec un autre virus du groupe Pox, celui du fibrome de Shope ([12]). Les documents présentés ne permettent pas d'éclairer la signification réelle des particules dont le pouvoir oncogène ne pourra être démontré que par l'expérimentation biologique.

(*) Séance du 13 juin 1962.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme L. Rosselli et de M. G. Vienne.

([2]) Matériel recueilli à la Station biologique de Roscoff (Dir. Prof. G. Teissier).

([3]) B. V. Siegel et R. W. Leader, *Amer. J. Vet. Res.*, 18, 1957, p. 183.

([4]) C. Morgan, S. A. Ellison, H. M. Rose et D. H. Moore, *J. Exp. Med.*, 100, 1954, p. 301.

([5]) R. Dourmashkin et H. L. Febvre, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2308.

([6]) R. Dourmashkin et B. Duperrat, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3133.

([7]) R. Dourmashkin et W. Bernhard, *J. Ultrastruct. Res.*, 3, 1959, p. 11.

([8]) L. Mercier et R. Poisson, *C. R. Soc. Biol.*, 89, 1923, p. 1196.

([9]) Edwards, *Brit. Birds*, 47, 1955, p. 186.

([10]) K. Herzberg et A. Kleinschmidt, *Zbl. Bakt. I. Abt. Orig.*, 174, 1959, p. 1.

([11]) E. W. Goodpasture et K. Anderson, *Amer. J. Path.*, 40, 1962, p. 437.

([12]) W. Bernhard, A. Bauer, J. Harel et C. Oberling, *Bull. Ass. franç. Canc.*, 41, 1954, p. 423.

(*Laboratoires de Microscopie électronique et d'Anatomie pathologique de la Faculté de Médecine, Université Libre de Bruxelles.*)

BIOLOGIE. — *Phototropisme des Noctuides (Lépidopt.) : recherche de l'action de la lumière polarisée et étude de l'influence de la fréquence d'une lumière intermittente.* Note (*) de M. **Claude Dufay**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des méthodes d'expérience analogues à celles exposées dans des Notes précédentes ([1]) ont permis de rechercher si la polarisation de la lumière exerce une influence sur les réactions phototaxiques de *Noctua pronuba* L et de *N. fimbriata* Schreb.

Le comportement photocinétique de ces Noctuelles a d'abord été examiné à l'intérieur d'un seul faisceau parallèle de lumière blanche polarisée, à vibration horizontale ou verticale, ou d'un faisceau de lumière non polarisée. L'éclairement énergétique réalisé est toujours le même, de l'ordre de 0,1 W/m². La polarisation est obtenue en plaçant une lame de polaroïd devant le dispositif de projection déjà décrit ([2]). Dans le Tableau ci-dessous sont inscrits les taux de réaction et les temps de latence moyens résultant de ces expériences, calculés sur 40 à 50 tests :

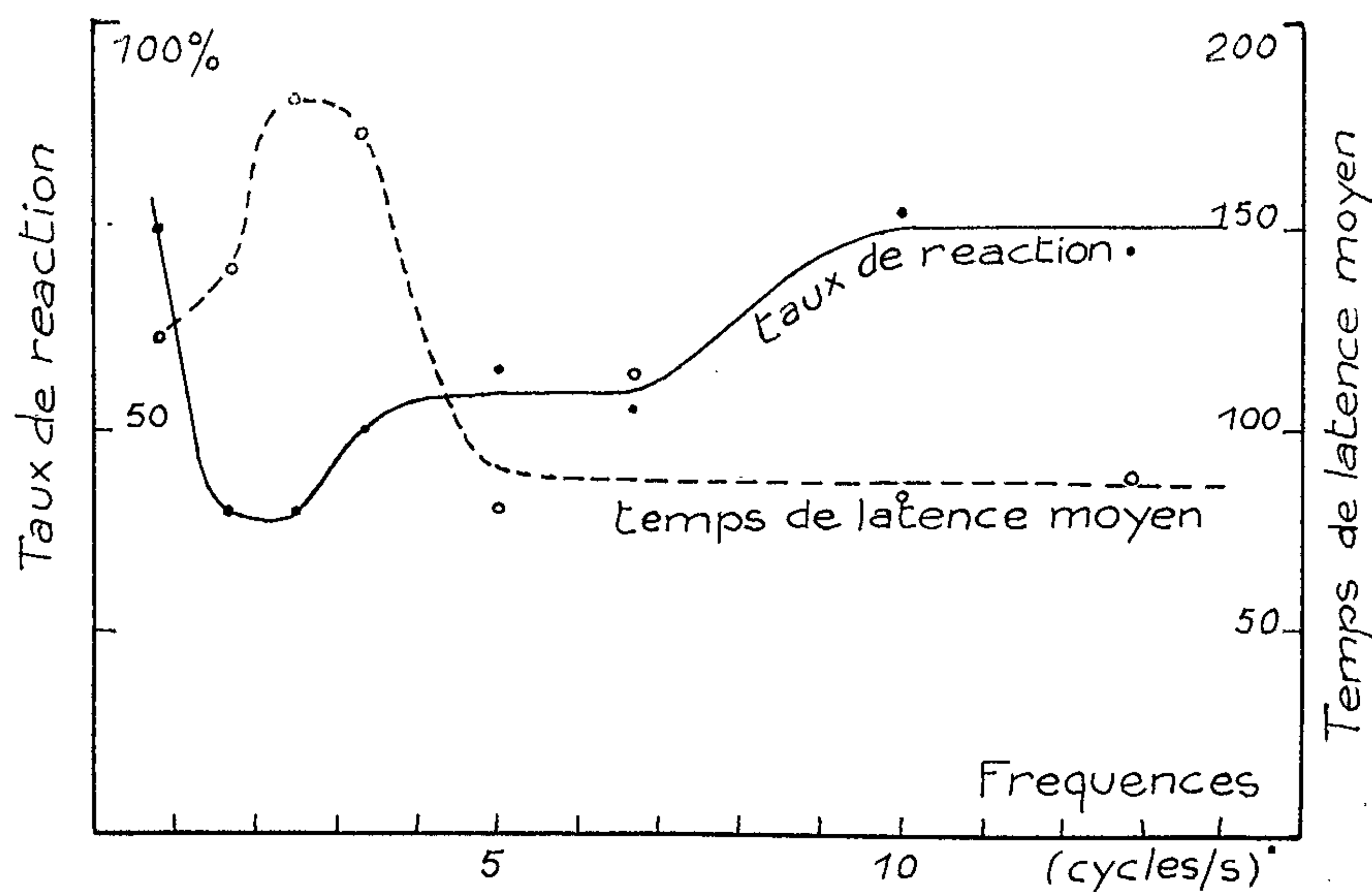
			Polarisée.	
		Non polarisée.	Vibration horizontale.	Vibration verticale.
N. pronuba.	Taux de réaction	80 %	69 %	76 %
	Temps de latence moyen	123 s	109 s	111 s
N. fimbriata.	Taux de réaction	80 %	70 %	66 %
	Temps de latence moyen	117 s	150 s	110 s

Dans une seconde série de tests, les réactions phototaxiques des Noctuelles ont été observées en présence de deux faisceaux de lumière parallèle, identiques et perpendiculaires l'un à l'autre, se croisant au centre de la cage d'expérience et différant par la direction de vibration de la lumière polarisée, l'une horizontale, l'autre verticale. Le plus souvent les papillons éprouvés se mettent en mouvement, après un temps de latence qui est chaque fois mesuré, vers l'une ou l'autre des deux sources de lumière. Le tableau ci-après indique le nombre de tests dans lesquels les Insectes ont eu une réaction phototaxique positive vers chacune des lumières, avec le pourcentage correspondant, et le temps de latence moyen calculé sur ce nombre de tests :

		Vibration	
		horizontale.	verticale.
N. pronuba..	Nombre de tests et %	53 (48 %)	57 (52 %)
	Temps de latence moyen	126 s	116 s
N. fimbriata.	Nombre de tests et %	22 (48 %)	24 (52 %)
	Temps de latence moyen	137 s	143 s

L'ensemble des résultats montre nettement que la direction du plan de vibration de la lumière polarisée n'a aucune influence sur les réactions phototaxiques de *Noctua pronuba* et de *N. fimbriata*. Cette conclusion, négative, peut être rapprochée de celle déjà obtenue sur le criquet migrateur ([3]).

Influence de la fréquence d'une lumière intermittente (en lumière blanche). — Le dispositif expérimental reste le même, ainsi que la source lumineuse utilisée. Celle-ci est alimentée par le courant alternatif à 50 p/s. L'interposition devant la lampe de disques entraînés par un petit moteur électrique et tournant à 50 t/mn environ, rend la lumière intermittente. Des disques présentant chacun un nombre différent (1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16) de secteurs transparents d'ouverture égale à celle des secteurs opaques qui les séparent, permettent de faire varier la fréquence de 0,8 à 13,33 c/s, sans modifier l'éclairement moyen (de l'ordre de 0,055 W/m²).



Des expériences préalables ont vérifié que le comportement photocinétique de *Noctua pronuba* et d'autres noctuelles, ne diffère pas suivant que la source émettrice est alimentée par le courant alternatif à 50 p/s, ou par le courant continu.

Une série de tests pratiqués avec un seul faisceau de lumière parallèle, blanche et intermittente, a conduit à déterminer la variation du taux de réaction et du temps de latence moyen de *Noctua pronuba*, quand la fréquence de la lumière intermittente croît de 0,8 à 13,33 c/s (ou que le temps de chaque brève illumination décroît de 0,6 à 0,0375 s). Les résultats de 250 expériences environ sont figurés ci-dessous en portant en abscisses la fréquence, en ordonnées le taux de réaction et le temps de latence moyen.

La méthode des deux faisceaux perpendiculaires permet de comparer la photostimulation exercée simultanément par une lumière continue et

une intermittente. Les disques tournants sont placés devant la source de l'un des faisceaux. Sur l'autre faisceau est interposé un filtre neutre dont la densité est choisie de manière à ramener l'éclairement constant à la valeur moyenne de l'éclairement produit par la lumière modulée (mesurée avec une cellule photoélectrique).

La phototaxie de *Noctua pronuba* L. et de *Phlogophora meticulosa* L. a été étudiée en présence de ces deux faisceaux. Le tableau suivant donne les pourcentages des tests au cours desquels les individus de ces deux espèces se sont dirigés vers la lumière intermittente; ainsi que les temps de latence moyens des noctuelles attirées par la lumière continue, et de celles attirées par la lumière modulée :

	Fréquence de la lumière intermittente.	Pourcentage des individus attirés par la lumière intermittente.	Temps de latence moyen (s) vers la lumière intermittente.	vers la lumière continue.
N. pronuba	6,66	12,5	62	71
	10	33	36	75
	13,33	50	108	79
P. meticulosa	5	33	126	118
	6,66	15	140	144
	10	50	152	136
	13,33	56	118	119

Les deux méthodes d'expérience aboutissent donc à un résultat commun : pour des fréquences supérieures ou égales à 10 c/s (soit pour des durées d'illumination inférieures ou égales à 0,05 s chacune), la photostimulation qu'exerce sur les Noctuelles une lumière intermittente devient la même que celle provoquée par une lumière continue dont l'intensité est égale à l'intensité moyenne de la lumière modulée, mais pour des fréquences inférieures, elle est bien plus faible.

(*) Séance du 4 juin 1962.
(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1153; 245, 1957, p. 1569 et 1955; 252, 1961, p. 1866.
(2) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1866.
(3) P. Cassier, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, nos 2-3, 1960, p. 165-174.

(*Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

BIOLOGIE. — *L'influence décisive du facteur hygrométrie dans l'écologie de la Guêpe* Polistes gallicus (*Hymen. Vespides*) *en diapause*. Note (*) de M. **Alain Strambi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La conservation des fondatrices-filles au laboratoire posait un problème technique. Deleurance Ed.-Ph. (¹), par des essais entre —4 et +12°C, en chambre froide, estimait empiriquement aux alentours de 7°C la température la plus favorable. Mais le manque de netteté dans les résultats et le taux de mortalité beaucoup trop élevé montraient que la température ne jouait pas le rôle décisif. L'ensemble de ses observations l'ont conduit à penser que l'hygrométrie devait être responsable de ces échecs et il m'a chargé d'en étudier méthodiquement les effets. J'ai donc entrepris les expériences suivantes, en utilisant les propriétés de certains sels sur la tension d'équilibre avec la vapeur d'eau.

Dispositif expérimental. — Les guêpes sont placées dans des tubes (*fig.* 1, A) en toile de nylon à mailles de 1000 μ, pincés au milieu par une agrafe (*a*), délimitant ainsi deux compartiments. Une fois les insectes

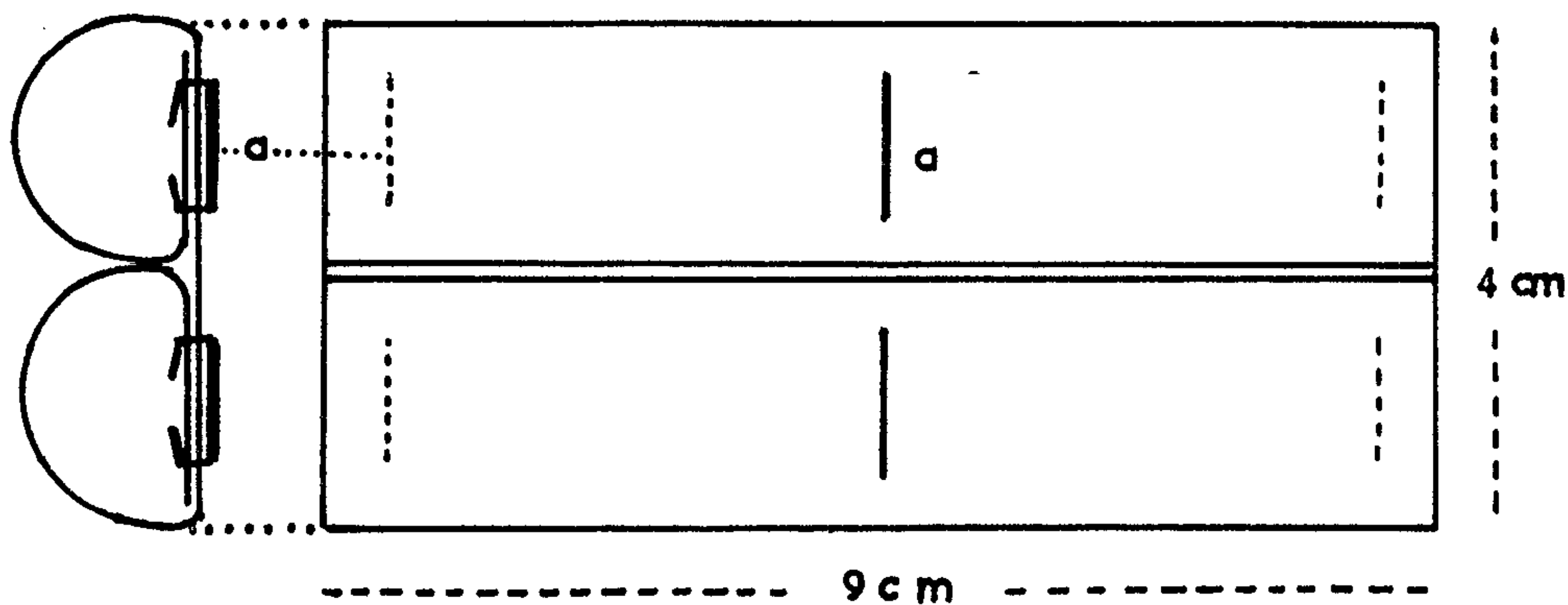


Fig. 1 A.

introduits, on ferme par un bouchon de coton cardé. Les individus restent isolés, pour éliminer les effets de masse sur le microclimat. Ces cagettes (C) sont disposées à l'intérieur d'un dessiccateur dont le fond contient la substance (S) qui règle le taux d'humidité. On mesure celle-ci avec l'hygromètre de Goillot (H), à bilame papier-métal. Chaque dessiccateur contient un lot initial de 10 femelles, qui jouissent d'un volume d'air total d'environ 2 550 ml, à l'exception des sujets soumis à l'humidité régnant dans l'alvéole, où le dessiccateur reste ouvert. A jour fixe chaque semaine, on les ouvre pour le recensement des animaux morts. Le taux

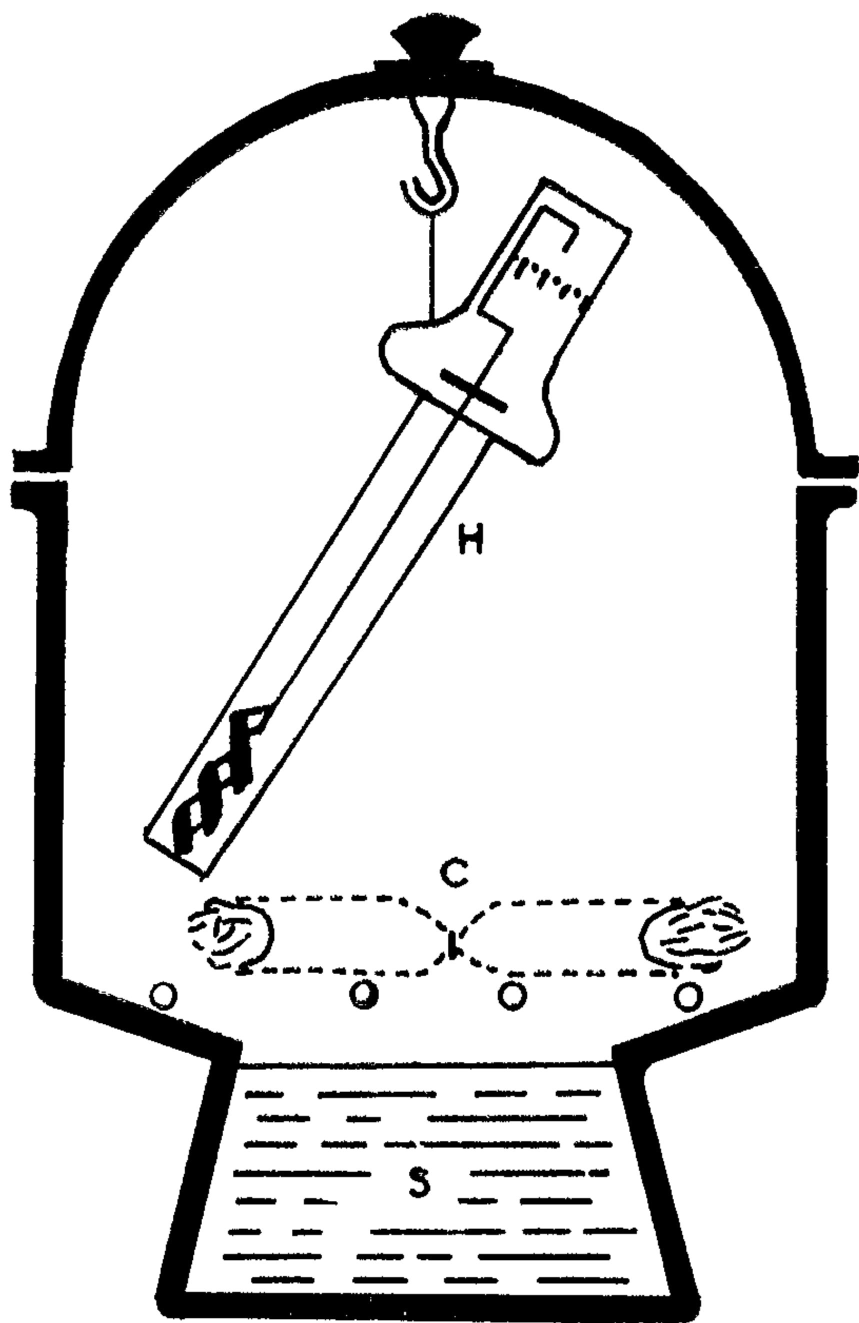


Fig. 1 B.

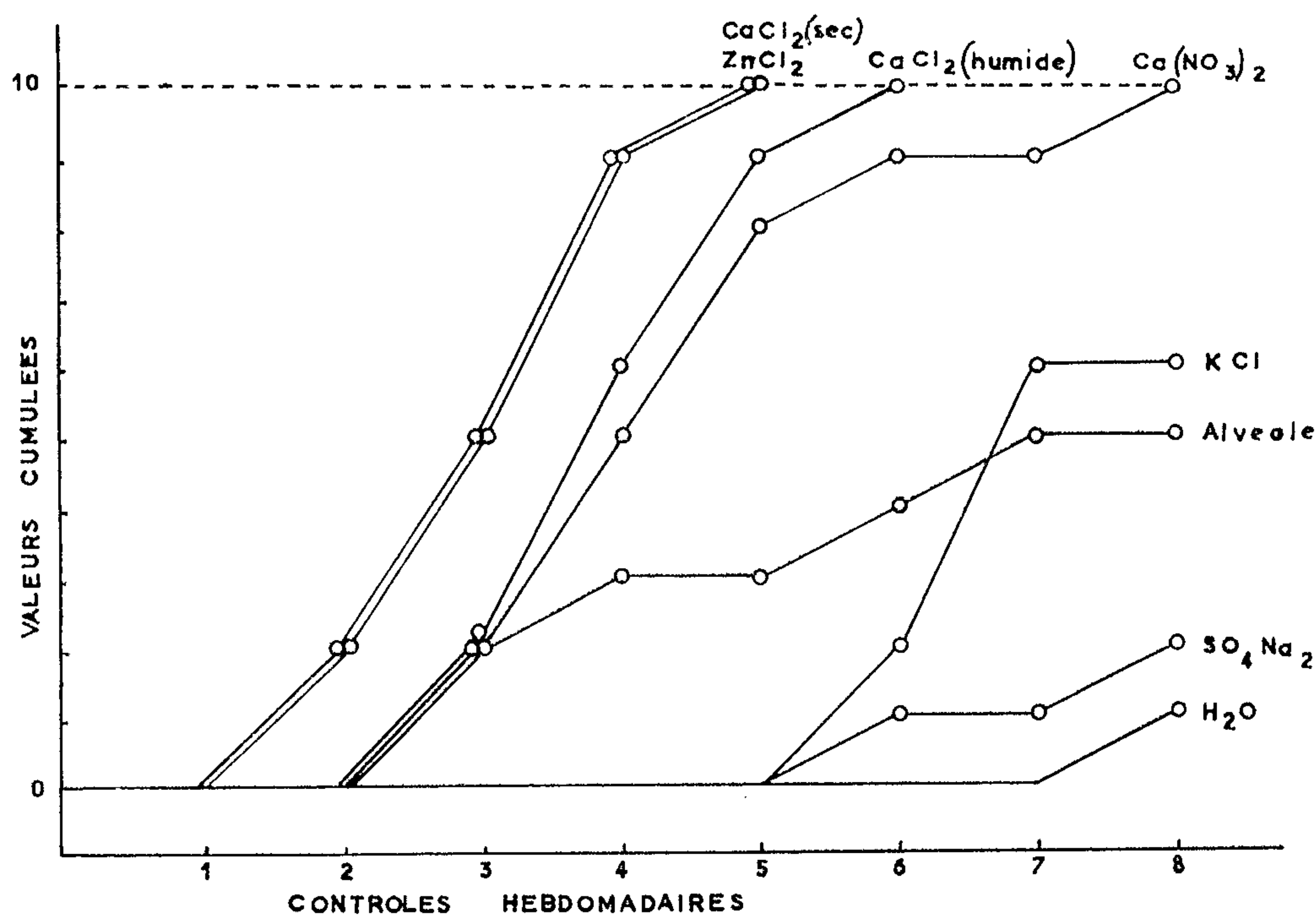


Fig. 2. — Évolution de la mortalité des fondatrices-filles en diapause en fonction de l'hygrométrie.

d'humidité, ainsi perturbé, se rétablissant dans un délai de 2 à 3 h, on peut considérer nos interventions comme négligeables. Durant l'expérience, les dessiccateurs sont placés dans l'alvéole d'une armoire frigorifique à 7°C ± 1, située dans une chambre froide réglée à 10°C ± 1.

Analyse. — Nous avons condensé, dans le tableau ci-après, les caractéristiques essentielles de l'expérience qui a duré huit semaines, et les résultats obtenus.

Ces derniers sont traduits graphiquement dans la figure 2.

Elle démontre, sans aucune ambiguïté, l'importance capitale de l'hygrométrie. L'augmentation du taux d'humidité abaisse régulièrement celui de la mortalité : toutes les courbes, à l'exception de KCl (conséquence d'une valeur sans doute accidentelle la 7[e] semaine), sont enveloppantes. Ceci implique que l'optimum hygrique avoisine la saturation.

Condition expérimentale.	H_2O. (sol. sat.)	SO_4Na_2. (sol. sat.)	KCl. (sol. sat.)	Alvéole.	$Ca(NO_3)_2$. (sol. sat.)	$CaCl_2$. (sol. sat.).	$ZnCl_2$. (sol. sat.)	$CaCl_2$. (sec).
Humidité relative (%) ...	100	95 ± 2	85 ± 2	84 à 70	66,5 ± 2	51,5 ± 2	30,5 ± 2	21,5 ± 2
Début des expériences...	8 fév. 1962	8 fév. 1962	8 fév. 1962	30 déc. 1961	27 déc. 1961	27 déc. 1961	30 déc. 1961	30 déc. 1961
Recensement :								
4 janv. 1962......	–	–	–	0	0	0	0	0
11 » »	–			0	0	0	2	2
18 » »	–	–	–	2	2	2	3	3
25 » »	–			1	3	4	4	4
1er fév. 1962......				0	3	3	1	1
8 » »				1	1	1		–
15 » »	0	0	0	1	0			–
22 » »	0	0	0	0	1		–	–
1er mars 1962......	0	0	0		–	–		–
8 » »	0	0	0				–	–
15 » »	0	0	0		–		–	–
22 » »	0	1	2					–
29 » »	0	0	4		–		–	–
5 avril 1962......	1	1	0				–	–

Ces résultats ont un côté paradoxal : sur le terrain, les gîtes d'hivernage sont toujours exposés au soleil. Il y a donc contradiction entre les facteurs immédiats de la recherche du gîte (guidée par la thermophilie) et les exigences à terme du métabolisme (très sensible à la déperdition d'eau). Il semble qu'un élément correctif soit introduit avec la propriété qu'ont les Polistes de ne pas subir un engourdissement profond [2] pendant leur diapause : quand le soleil donne, ils retrouvent leur mobilité et se réhydratent en s'abreuvant [3].

(*) Séance du 4 juin 1962.

[1] Inédit.

[2] A la différence des genres *Vespula* et *Vespa*, qui hibernent dans des gîtes humides.

[3] D'où la technique utilisée par Deleurance : passage périodique des femelles en diapause dans les cages d'élevage.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6[e].)

BIOLOGIE. — *La localisation dans la moelle osseuse du chrome* 51 *après autotransfusion d'hématies marquées chez la Souris.* Note (*) de M. **Jacques Ingrand**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Après injection à la Souris de ses propres hématies marquées au chrome 51, la radioactivité de l'organisme entier a été suivie jusqu'au 90e jour par autoradiographie. A ce stade, les seuls tissus qui demeurent radioactifs sont la moelle osseuse, la pulpe splénique rouge et, à un degré moindre, le tissu hépatique.

Dans une Note précédente, nous avions étudié la répartition du chrome 51 chez la Souris après injection de chromate de sodium radioactif. Les autoradiographies avaient montré que le chrome, injecté à l'état hexavalent, se fixait principalement dans le foie, dans la rate et, dans le squelette, au niveau des zones de remaniement osseux [1].

La présente Note concerne le sort du chrome lié, à l'intérieur de l'hématie, à la partie protéique de l'hémoglobine, la globine [2]. Ce métal ne se fixe pas sur de nouvelles hématies après la destruction des éléments sanguins marqués [3].

Afin d'élucider le sort ultérieur du traceur, il nous a paru utile, dans le cadre des études pharmacologiques sur les radioéléments à usage médical, de suivre la radioactivité de la Souris entière par autoradiographie durant la période de trois mois suivant l'autotransfusion des hématies marquées.

Technique. — Le chromate de sodium radioactif utilisé pour le marquage des hématies présente une activité spécifique de 20 mc/mg. Sa pureté radiochimique, notamment l'absence de chrome trivalent, est vérifiée par chromatographie sur papier [4].

L'expérimentation porte sur 20 souris mâles (souche R. A. P. Gif), âgées de trois semaines et pesant de 11 à 13 g.

Le sang, prélevé dans le sinus rétroorbital, est mis à incuber pendant 45 mn à 37°C avec 50 μc de chromate de sodium $Na_2\,{}^{51}CrO_4$. Les hématies, lavées à l'aide de solution isotonique de chlorure de sodium jusqu'à disparition de la radioactivité dans le liquide de lavage et remises en sus-

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Autoradiographie d'une coupe de la rate chez une souris sacrifiée 50 jours après injection d'hématies marquées au chrome 51 [on distingue dans la pulpe splénique rouge, radioactive (p. s. r.) les plages non radioactives de la pulpe splénique blanche (p. s. b.)].

Fig. 2. — Autoradiographie d'une coupe sagittale de souris sacrifiée 30 jours après injection d'hématies marquées au chrome 51 (foie, f; rate, r; moelle rouge des os du crâne et des mâchoires, c; de l'omoplate, o; de l'ilion, il; de l'ischion, is; du sternum, st.).

Fig. 3. — Autoradiographie d'une coupe sagittale de Souris (survie de 90 jours) (foie, f; moelle rouge du corps vertébral, c. v.; disque intervertébral non radioactif, di).

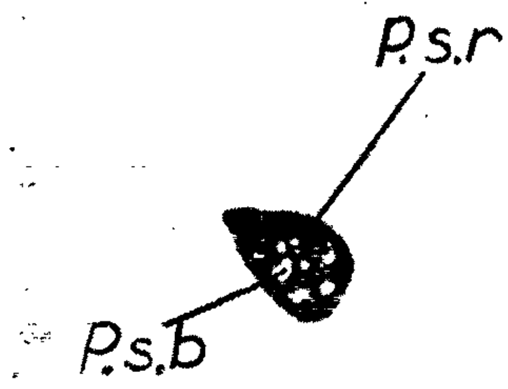


Fig. 1.

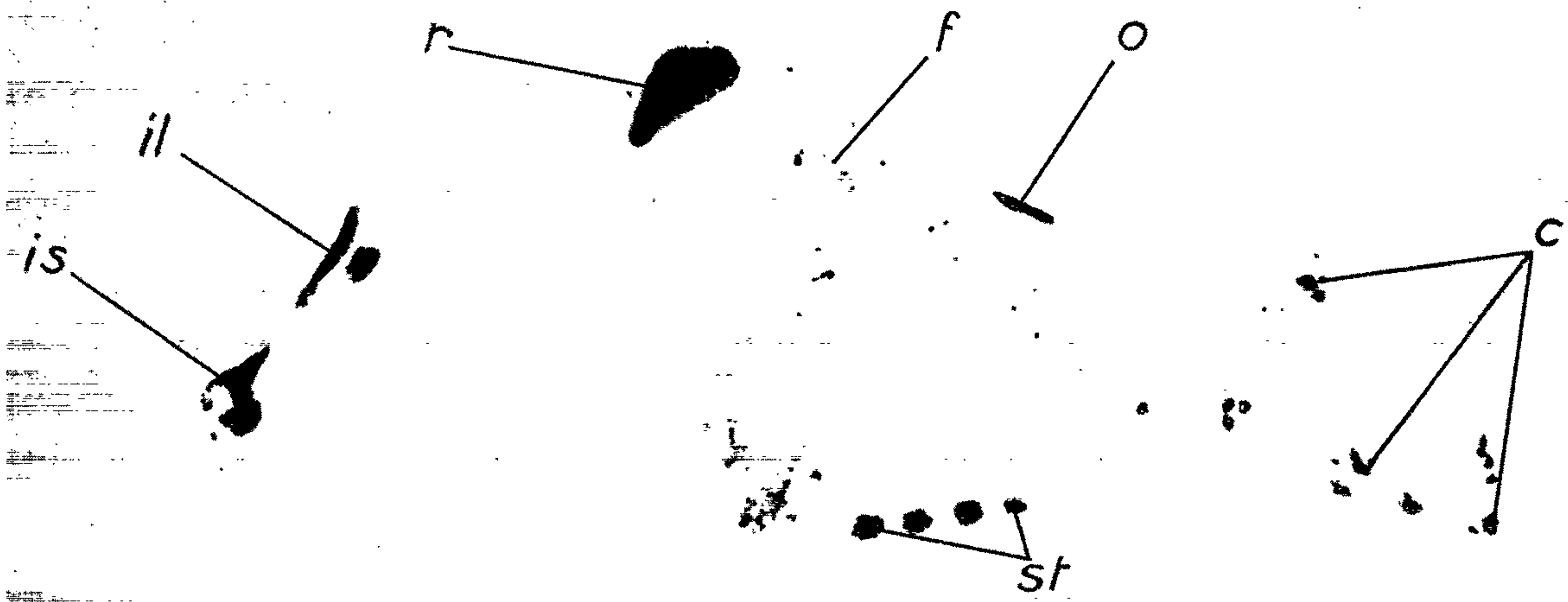


Fig. 2.

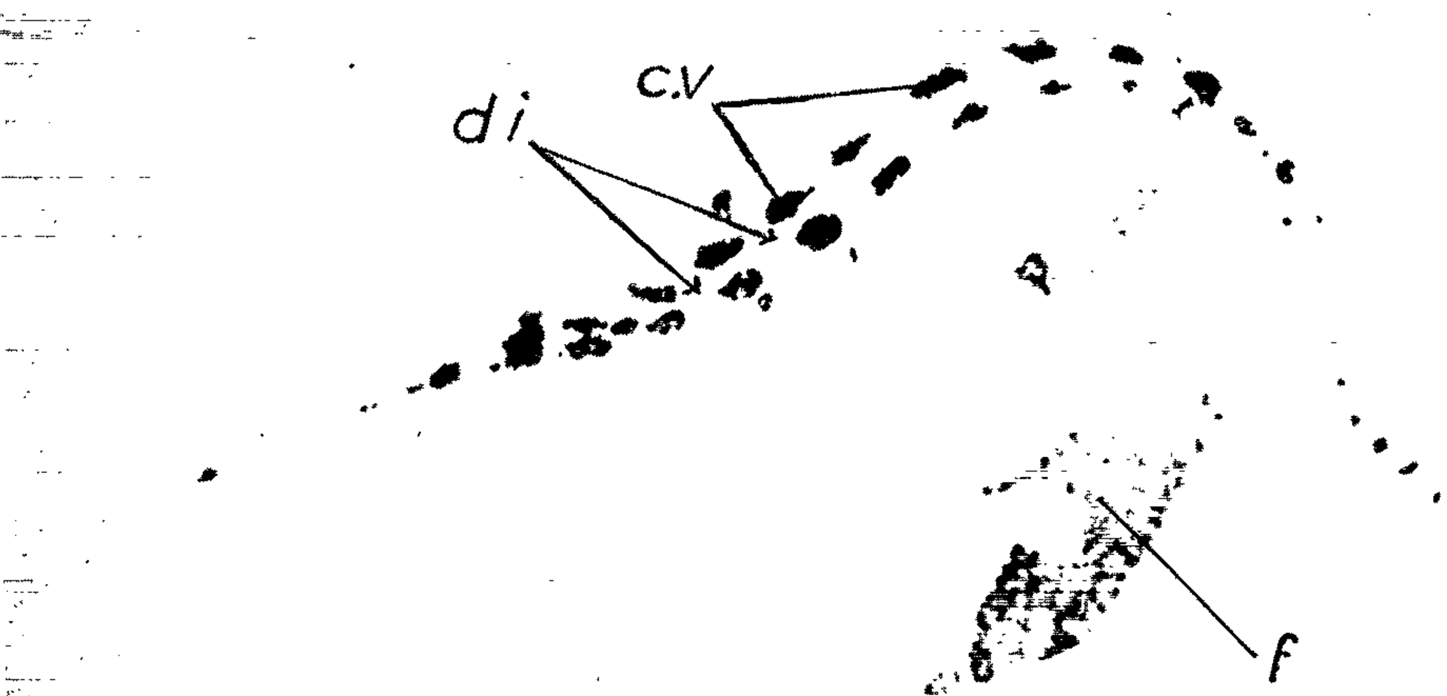


Fig. 3.

pension dans 0,5 cm^3 de solution physiologique, sont réinjectées dans la veine caudale de l'animal donneur.

Les animaux sont sacrifiés à raison de un pour les temps 5, 15, 50 et 70 jours, de deux pour les temps 30 mn, 10 et 20 jours et de cinq pour les temps 30 et 90 jours. Des coupes sagittales passant par les différents organes sont obtenues à l'aide d'un microtome à congélation suivant la technique de Cohen et Delassue ([3]) et appliquées sur un film radiographique durant 1 à 30 jours, selon la radioactivité résiduelle des coupes.

Résultats. — L'évolution de la radioactivité peut être résumée de la façon suivante : de la 30e minute au 20e jour, la radioactivité est notable dans les vaisseaux sanguins et la cavité cardiaque, le poumon, la graisse brune interscapulaire, le foie, la moelle osseuse et la rate; aux 30e, 50e, 70e et 90e jours, les images autoradiographiques sont semblables, le chrome restant localisé dans la moelle osseuse de l'ensemble du squelette, la pulpe splénique rouge et, à un moindre degré, dans le foie.

Sur la figure 1, la pulpe splénique rouge, radioactive, se distingue des plages non radioactives de pulpe blanche.

La figure 2, obtenue sur une coupe de souris au 30e jour, montre le même schéma de localisation que la figure 3 illustrant la répartition de la radioactivité chez une Souris sacrifiée au 90e jour.

Aucune image n'a montré de radioactivité dans la lumière du tube digestif; par contre le contenu vésical a impressionné le film.

Discussion. — Il importe de distinguer deux phases dans l'évolution de la radioactivité. Jusqu'au 30e jour, le sang circulant contient des hématies marquées; la radioactivité d'un organe est liée, d'une part, à l'importance de son irrigation sanguine, d'autre part, à ses possibilités de séquestration et de destruction des hématies.

Après le 30e jour, la radioactivité du sang n'est plus décelable; par contre celle de la moelle osseuse, de la rate et du foie peut encore être mise en évidence trois mois après l'autotransfusion, c'est-à-dire deux mois environ après l'absence de détection des hématies marquées.

On peut se demander, dans ces conditions, si ce qu'on observe n'est pas la fixation, par les tissus considérés, des hématies âgées et plus particulièrement de la globine elle-même lors de la destruction ultérieure de la cellule sanguine.

Il est remarquable de constater le dépôt important du chrome, provenant de cette destruction, dans la moelle osseuse, qui, outre son rôle hématopoïétique, aurait un rôle hématolytique non négligeable.

Conclusion. — L'étude autoradiographique de la répartition du chrome 51 chez la Souris, après autotransfusion d'hématies marquées par ce radioélément, a abouti aux résultats suivants :

Dans un premier temps, le chrome, par suite de sa liaison à la globine à l'intérieur de l'hématie, est retrouvé dans le sang circulant.

Dans un deuxième temps, lors de la destruction de l'hématie, cet élément se fixe dans les tissus hématolytiques, pour n'être éliminé que très lentement par la voie urinaire.

Le rôle de la moelle osseuse de l'ensemble du squelette dans la captation du traceur s'est révélé plus important que celui du foie et aussi important que celui de la pulpe splénique rouge.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) J. INGRAND, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 218.

(2) S. J. GRAY et K. STERLING, *J. Clin. Invest.*, 29, 1950, p. 1604.

(3) F. G. EBAUGH, *J. Clin. Invest.*, 32, 1953, p. 1260.

(4) Y. COHEN et J. INGRAND, *Rev. Hematol.*, 15, nos 2-3, 1960, p. 217.

(5) Y. COHEN et H. DELASSUE, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 300.

(Département des Radioéléments, Centre d'Études nucléaires de Saclay.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du fer et du manganèse, comme oligo-éléments sur la synthèse de l'aconitase chez l'*Aspergillus niger. Note (*) de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, transmise par M. Gabriel Bertrand.

Pour l'*Aspergillus niger* si le fer intervient bien dans la synthèse de l'aconitase, il est des plus probables que ce soit au niveau de l'apoenzyme et non comme coenzyme. Le manganèse joue un rôle analogue. D'autre part, l'acide citrique est partiellement métabolisé par une voie différente de celle de Krebs et où le manganèse joue un rôle important.

Antérieurement, nous avions constaté que le fer et le manganèse, indépendamment l'un de l'autre, étaient nécessaires pour l'utilisation de l'acide citrique par l'*Aspergillus niger* [1]. En abaissant le taux de ces deux oligo-éléments dans le milieu de culture, l'acide citrique s'accumule en effet dans celui-ci. Or l'acide citrique entre dans le cycle des acides tricarboxyliques au niveau de l'aconitase qui le transforme en acide cis-aconitique, puis en acide *d*-isocitrique. Il était donc naturel de rechercher si la subcarence en fer et en manganèse n'entraînait pas une diminution de synthèse de l'aconitase dans le thalle de l'*Aspergillus niger*.

Dans le cas d'aconitase de muscle cardiaque de mammifère, S. Dickman et A. Cloutier [2] avaient déjà montré que la perte d'activité des extraits bruts dialysés peut être compensée par addition de Fe^{++}, aucun autre métal n'agissant. Ce qui fut confirmé ultérieurement de façon indirecte par Beutler [4], cet auteur ayant observé que le taux d'aconitase de rein de rat carencé en fer était abaissé par rapport aux témoins. Puis, plus récemment, D. Bacon, P. de Kock et M. Palmer [5] en étudiant les variations du taux de l'aconitase dans les feuilles de moutarde (*Sinapsis alba*) carencée en fer, ont découvert que dans le cas de moutarde ne recevant que 0,2 mg de fer par litre de milieu et présentant des signes de déficience en ce métal, le taux de l'enzyme était diminué de moitié par rapport aux plantes recevant 1 mg et plus de fer par litre.

Le cas de l'aldolase, enzyme existant chez tous les êtres vivants, ayant prouvé que le zinc en était cofacteur pour les organismes inférieurs, alors qu'il ne s'agissait pas d'une métalloenzyme pour les organismes supérieurs [6], il devenait nécessaire de voir si pour l'aconitase d'*Aspergillus niger*, on pouvait extrapoler les résultats obtenus pour les mammifères et pour la moutarde.

Dans cette étude, nous avons repris la même souche de champignon que celle que nous avions antérieurement utilisée, mais nos recherches prouvent que les résultats ainsi obtenus sont valables pour d'autres souches. Cherchant à connaître le taux d'aconitase, nous avons opéré le dosage sur un extrait brut et non sur des fractions purifiées, cette opération entraînant une perte non évaluable. Les thalles, après congélation

à — 12°, sont broyés en présence de quatre fois leur poids d'un tampon phosphate 0,02 M de pH 7,4. L'aconitase est ensuite dosée suivant la technique de E. Racker ([7]). Comme nous avions dans certains cas des extraits très peu actifs, nous avons vérifié en diluant des extraits actifs que les mesures restaient valables. D'autre part, nous avons aussi vérifié que le peu d'activité de certains extraits ne provenait pas de la présence d'une substance inhibitrice.

TABLEAU I.

	48 h.			58 h.			72 h.			96 h.		
	Témoin.	Car. Mn.	Car. Fe.	Témoin.	Car. Mn.	Car. Fe.	Témoin.	Car. Mn.	Car. Fe.	Témoin.	Car. Mn.	Car. Fe.
Aconitase (unités) par :												
culture........	13 400	7 400	158	13 700	10 900	127	14 100	12 300	102	13 000	11 700	92
g thalle sec....	6 370	3 950	232	4 900	4 710	140	4 350	3 830	89,5	3 740	3 060	49
mg protéine extraite.......	111	71,5	7,2	111	86	2,9	113	97	2,4	107	89	1,6
Fer en microgr. par culture......	92,5	114	30,2	145	155	47	168	181	35	121	123	–
Thalle (poids sec en grammes par culture)............	2,1	1,87	0,68	2,8	2,3	0,905	3,24	3,21	1,14	3,53	3,82	1,8
pH milieu.........	4,1	3,65	3,4	3,9	3,65	3,4	4,2	3,6	3,4	4,8	4,6	4,6

TABLEAU II.

	72 h.		84 h.	96 h.	
	Témoin.	Car. Fe.	Car. Fe + 250 µg Fe par litre de milieu à 72 h.	Témoin.	Car. Fe + 250 µg Fe par litre de milieu à 72 h.
Aconitase (unités) par :					
culture..........................	25 560	297	9 900	13 250	7 100
g thalle sec......................	8 000	350	5 500	3 870	2 810
mg protéine extraite.............	242	14,2	128	130	124
Fe en microgrammes par culture...	55,6	3,9	55,4	62,6	62,5
Thalle (poids sec en grammes par culture).........................	3,18	0,845	1,8	3,42	2,52

La carence en fer étant très difficile à réaliser de façon effective, nous avons purifié le milieu avec du cupferron, ce qui laisse une certaine quantité de fer permettant au thalle une culture non nulle, et opéré dans des fioles coniques en silice à raison de 200 ml de milieu ([1]) par fiole, culture non agitée à 34°. La subcarence en manganèse était obtenue simplement par l'emploi de sels dits purs, celle-ci ne devant pas être trop poussée ([1]); par contre, nous n'avons pas pu effectuer de contrôle analytique en ce qui concerne cet oligoélément, par suite des trop petites quantités de métal.

D'une expérience à l'autre les résultats sont similaires à ceux exposés à titre d'exemple dans le tableau I. On y constate, que dans des conditions de carence en manganèse pourtant un peu plus poussées que dans nos expériences de 1956 et où le taux d'acide citrique dans le milieu reste très élevé, le taux de l'aconitase n'est que peu diminué, quoique de façon significative par rapport aux témoins; d'autre part, le taux de fer est supérieur dans les thalles carencés en manganèse à celui des témoins. Donc, d'une part, le manganèse doit intervenir dans la synthèse de l'aconitase, ce que nous étudierons ultérieurement et, d'autre part, chez l'*Aspergillus niger* au moins, l'acide citrique est partiellement métabolisé en dehors du cycle de Krebs, le manganèse intervenant dans cette chaîne.

La carence en fer entraîne une chute sévère du taux de l'aconitase, mais il est peu probable que le fer intervienne seulement comme coenzyme, car d'une part l'addition de fer ferreux ou ferrique, à diverses concentrations, dans des extraits de thalles carencés en fer, ne donne aucune augmentation d'activité de l'aconitase (ce qui indique que l'apoenzyme n'est pas synthétisée) et, d'autre part, si l'addition de fer aux cultures carencées entraîne bien une augmentation du taux de l'aconitase (tableau II), celle-ci n'est pas très rapide, puisque après 7 h cet effet est presque nul, et qu'il faut attendre la reprise des synthèses globales pour que l'aconitase soit aussi synthétisée.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 187 et 1924.
(2) *Arch. Biochem.*, 25, 1950, p. 229.
(3) J. SPEYER et S. DICKMAN, *J. Biol. Chem.*, 220, 1956, p. 193.
(4) E. BEUTLER, *J. Clin. Invest.*, 38, 1959, p. 1605.
(5) *Biochem. J.*, 80, 1961, p. 64.
(6) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 888 et 2213.
(7) *Biochem. Biophys. Acta*, 4, 1950, p. 911.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La lacticodéshydrogénase musculaire chez le myopathe : persistance apparente du type fœtal.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Dreyfus**, **Jean Demos**, Mme **Fanny Schapira** et M. **Georges Schapira** [1], présentée par M. Robert Debré.

L'étude par électrophorèse sur gel d'amidon des isoenzymes de la lacticodéshydrogénase montre que le muscle myopathique présente une image très différente du muscle normal. Cette image se rapproche de celle du muscle fœtal et fait soulever l'hypothèse d'une non-transformation du type fœtal en type adulte de certaines protéines musculaires chez le myopathe.

L'électrophorèse a permis de caractériser, dans divers tissus et dans le sérum, plusieurs fractions, nettement individualisées, correspondant à une même activité enzymatique et qu'on a nommées *isoenzymes*.

Chaque tissu possède un modèle électrophorétique caractéristique. Au cours de certaines maladies, des enzymes pénètrent en quantité anormale dans le plasma et en élèvent la teneur. L'aspect isozymique du sérum se rapproche alors de celui du tissu atteint. C'est ainsi que pour la lacticodéshydrogénase, la plus étudiée, on trouve en règle cinq bandes : dans le sérum d'une hépatite c'est la bande cathodique qui s'élève, dans les infarctus du myocarde ce sont les bandes anodiques [2]. Au cours des myopathies l'augmentation, d'ailleurs discrète [3], porte sur les bandes anodiques [4] alors que l'image isozymique du muscle humain normal montre une forte prédominance de la bande la plus cathodique [[5], [6]]. Nous nous sommes donc demandé si le muscle myopathique en présentait pas une modification de la répartition de ses isoenzymes et les résultats de ce travail font l'objet de la présente Note.

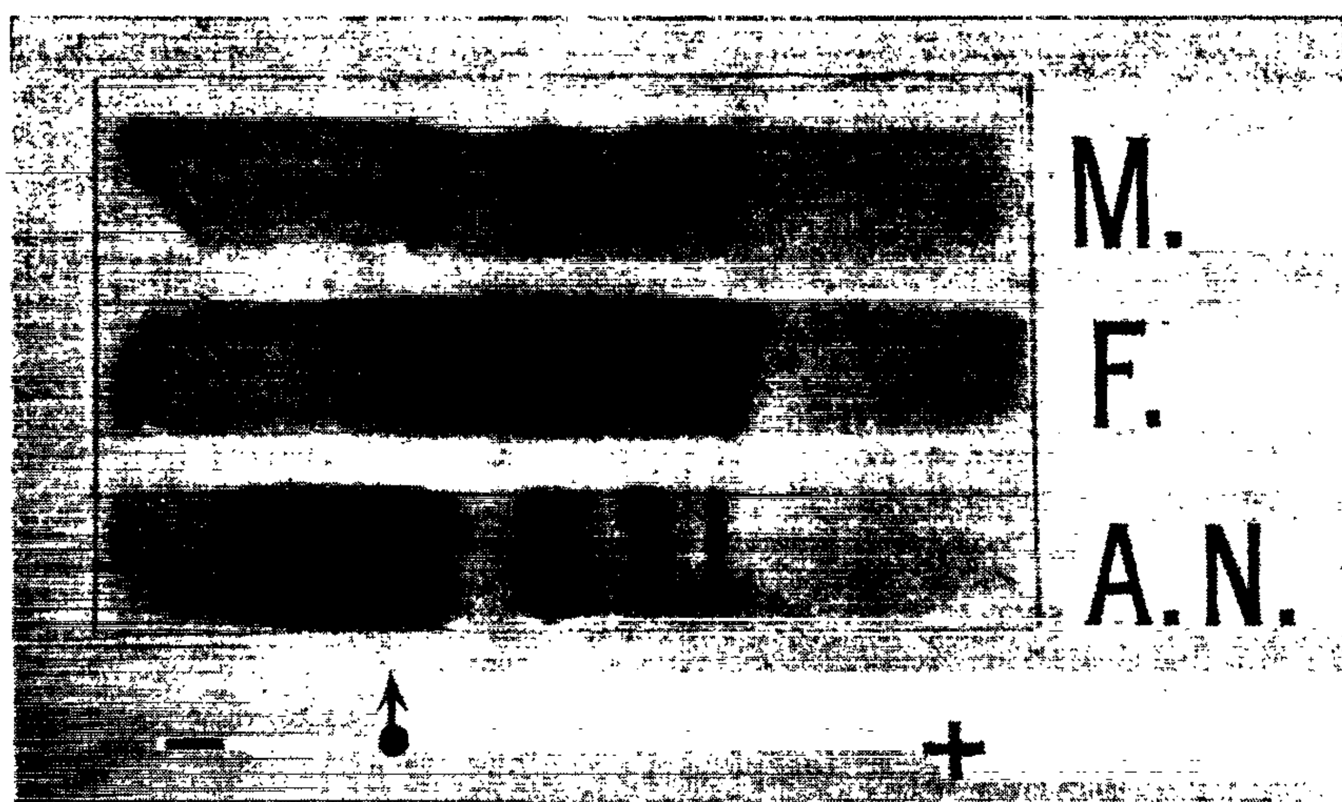
Technique. — Les muscles utilisés obtenus à l'autopsie proviennent de sujets non atteints d'affections musculaires, et de fœtus d'âge conceptuel de 4 ou 5 mois. Dans le cas des myopathes, l'un a été utilisé immédiatement après la biopsie, l'autre après un séjour de plusieurs heures à la température ordinaire. Les travaux de G. Pfleiderer et E. Wachsmuth [7] ont montré que l'image isozymique des tissus n'est pas altérée significativement lorsqu'un prélèvement est effectué sur le cadavre même après deux jours à la température ordinaire.

Les muscles sont homogénéisés dans 2 ou 3 vol d'eau au broyeur de Potter-Elvehjem et l'extrait est centrifugé à 3 000 t/mn pendant 5 mn. L'extrait est soumis à l'électrophorèse sur gel d'amidon selon la méthode de Smithies en tampon borate pendant 4 h à 4° [8]. Le gel est ensuite mis à incuber avec les réactifs histochimiques de la lacticodéshydrogénase selon la méthode de J. Allen [9], elle-même dérivée de la technique de Nachlas et coll. [10]. Les zones d'activité se détachent sous forme de bandes bleues très bien délimitées et apparaissent en moins de 1 h à 37°C.

L'intensité des bandes varie selon l'origine de l'échantillon : la bande de loin la plus intense du muscle normal est la bande la plus cathodique;

au contraire, les bandes les plus marquées du muscle fœtal sont des bandes anodiques (bandes 3 et 4). L'image du muscle myopathique est remarquablement semblable à celle du muscle fœtal et très différente de celle du muscle adulte (*fig.* 1).

Deux conclusions nous paraissent pouvoir être tirées de nos observations :



Électrophorèse de la lacticodéshydrogénase musculaire sur gel d'amidon.
M, myopathe; F, fœtus (4 mois et demi); AN, adulte normal.
La flèche indique la position de départ de l'extrait musculaire.

1° La répartition électrophorétique des isoenzymes de la lacticodéshydrogénase musculaire myopathique est très différente de celle obtenue à partir du muscle normal. Elle ressemble, par contre, à celle qui a été décrite (et que nous avons observée nous-mêmes) dans le sérum de myopathes. Nos constatations confirment donc l'origine musculaire des enzymes sériques chez le Myopathe; elles montrent, en outre, grâce aux caractères qualitatifs modifiés de l'enzyme qu'ils proviennent des muscles malades. Cette observation vient d'être faite par R. J. Wieme et J. E. Herpol [11].

2° La ressemblance de l'image observée chez nos deux myopathes, l'un âgé de trois ans et demi et proche du début clinique de la maladie, l'autre âgé de dix ans et évoluant depuis plusieurs années, avec l'image fournie par le muscle fœtal, permet de soulever l'hypothèse de l'absence de développement du système musculaire chez le Myopathe et de son maintien au type fœtal. Un système musculaire dont toutes les protéines ou une partie d'entre elles, resteraient du type fœtal, ne pourrait faire face aux nécessités du développement et serait sujet secondairement aux altérations qui atteignent progressivement les muscles de ces malades.

Si cette hypothèse était confirmée, la myopathie fournirait l'exemple d'un nouveau type pathologique : les maladies par absence de passage d'un tissu, ou d'un système enzymatique, de l'état fœtal à l'état adulte. D'autres affections congénitales pourraient sans doute être envisagées sous le même angle.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Yvonne Alexandre.

(2) F. Wroblewski et K. F. Gregory, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 94, 1961, p. 655.

(3) G. Schapira et J. C. Dreyfus, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 22.

(4) R. Richterich, E. Gautier, W. Egli, K. Zuppinger et E. Rossi, *Klin. Wschr.*, 39, 1961, p. 346.

(5) P. G. Plageman, K. F. Gregory et F. Wroblewski, *J. biol. Chem.*, 235, 1960, p. 2282.

(6) E. S. Vesell et A. G. Bearn, *J. clin. Invest.*, 40, 1961, p. 586.

(7) *Klin. Wschr.*, 39, 1961, p. 352.

(8) O. Smithies, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 629.

(9) *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 94, 1961, p. 937.

(10) M. M. Nachlas, D. G. Walker et A. M. Seligman, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 29.

(11) *Nature*, 194, 1962, p. 287.

(*Laboratoire de Recherches de Biochimie médicale, Hôpital des Enfants-Malades.*)

VIROLOGIE. — *Infection des sphéroplastes bactériens par l'acide ribonucléique phagique. Méthode d'isolement et d'identification des phages par leurs acides nucléiques.* Note (*) de Mlle **Jeanne Fouace** et M. **Joseph Huppert**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les acides nucléiques d'un mélange de phages ont été traités soit par la DNase, soit par la RNase. L'infection des sphéroplastes bactériens par des extraits ainsi traités montre que le RNA transmet l'infection phagique et permet d'isoler de nouvelles souches de phages à RNA et à DNA monocaténaire.

La transmission de l'infection phagique par l'acide nucléique purifié a été obtenue d'abord pour le phage ØX 174, dont le DNA de structure monocaténaire présente une grande résistance au chauffage et aux chocs mécaniques [(1), (2), (3), (4)]. Ensuite l'infectiosité du DNA a pu être démontrée pour d'autres phages, tels λ et T_1 (5), dont le DNA possède une structure bicaténaire et un poids moléculaire élevé.

L'infectiosité du RNA ayant été démontrée dans le cas de nombreux virus des plantes et des animaux, il paraissait très probable que le RNA, unique acide nucléique de certains phages (6), pût transmettre l'infection phagique. Nous nous sommes également demandé si la transmission de l'infection par les acides nucléiques permettait d'isoler des phages à RNA ou à DNA monocaténaire; la distinction entre RNA et DNA est établie par l'action des nucléases, celle entre DNA mono- et bicaténaire par le chauffage.

Nous avons recherché dans l'eau d'égout des phages actifs sur les souches d'*E. coli* W 6 et 341 ayant le caractère F^+.

Les plages morphologiquement différentes sont reprises et servent à préparer les premiers lysats phagiques à partir desquels les phages sont purifiés et concentrés par centrifugation différentielle.

Les phages concentrés sont remis en suspension dans une solution contenant : Tris 0,1 M pH 8 + EDTA 0,067 M + NaCl 0,01 M. Ils sont mélangés en quantités égales, et leurs acides nucléiques sont extraits par la méthode au phénol en présence de bentonite (7). Le phénol est éliminé par lavage à l'éther, lui-même éliminé par un courant d'azote. La bentonite dans certains cas est éliminée par centrifugation à 105 000 g. L'absence de phage intact est vérifiée systématiquement par étalement avec des bactéries.

Une partie de l'extrait est incubée avec 5 μg/ml de RNase, une autre partie avec 5 μg/ml de DNase, en présence de Mg^{++}. Chaque préparation sert à infecter des sphéroplastes de *E. coli* W 6 dans les conditions qui ont été décrites pour le DNA de ØX 174 (8).

Après incubation avec des sphéroplastes, nous avons observé un certain nombre de plages avec chacune des préparations. Les phages ont été repris,

isolés et différenciés par passage sur des souches bactériennes présentant des résistances réciproques. Nous avons ainsi isolé quatre souches de phages :

Phages obtenus après action de la RNase sur l'acide nucléique. — *Phage* FH_1. — Il donne sur les bactéries *E. coli* W 341 une lyse rapide et de grandes plages (10 mm de diamètre) claires avec halo. L'acide nucléique extrait de 5.10^{11} phages a été capable de provoquer la formation de $3,6.10^6$ centres infectieux avec des sphéroplastes de la même souche bactérienne ainsi qu'avec ceux d'autres souches de *E. coli* même résistantes au phage intact. Le nombre de centres infectieux ne change pas après incubation de l'acide nucléique pendant 15 mn à 37° avec 5 μg/ml de RNase. Par contre, l'acide nucléique est complètement inactivé par 1 μg/ml de DNase. Le chauffage 10 mn à 90° ne modifie pas son activité. Après 10 mn à 100° il reste encore 30 % de l'infectiosité.

Il s'agirait d'un phage du type de ØX 174 bien que distinct par son spectre d'activité.

Phage FH_2. — Il paraît similaire au précédent dont il ne se distingue que par son action sur la souche résistante au phage FH_1.

Phages obtenus après action de la DNase sur l'acide nucléique. — *Phage* FH_5. — Il donne sur les bactéries *E. coli* W 6 et 341 une lyse rapide et de petites plages (2 mm de diamètre) troubles. L'acide nucléique extrait de 10^{13} phages permet d'obtenir 5.10^3 centres infectieux sur des sphéroplastes. Le nombre de centres infectieux est 10 fois plus élevé si l'on change les conditions d'infection des sphéroplastes : diminution de la concentration de sérum-albumine (1 ‰ au lieu de 2 ‰), addition de 10^{-3} M de Mg^{++} et emploi de sphéroplastes préparés à partir de bactéries en fin de croissance exponentielle. Toutefois les conditions optimales d'infection par cet acide nucléique devront être précisées. Après incubation pendant 30 mn à 25° avec 5 μg/ml de RNase, l'activité infectieuse disparaît complètement. Après incubation avec 5 μg/ml de DNase, on retrouve 2.10^3 centres infectieux soit le même titre que dans l'aliquot témoin sans enzyme. A 25°, on observe une inactivation de l'acide nucléique même en l'absence d'enzyme; cette inactivation devient très rapide à 37°. A 4° l'activité peut être conservée pendant quelques semaines.

Il s'agit donc d'un RNA et ce RNA est capable d'infecter des sphéroplastes et de provoquer la multiplication de phages analogues à ceux qui ont servi à la préparation des extraits. Les souches de *E. coli* qui résistent au phage correspondant, y compris les souches F^-, peuvent être infectées sous forme de sphéroplastes par cet RNA.

Phage FH_4. — Il donne des plages moyennes (5 mm de diamètre), claires. L'infectiosité de son acide nucléique est détruite par la RNase et non par la DNase.

Les phages FH_4 et FH_5 seraient donc des phages à RNA du type de ceux décrits par Loeb et Zinder (6).

Après centrifugation de 20 h dans une solution de ClCs [9], le phage FH_5 est retrouvé dans la zone de $1{,}440 \pm 0{,}003$ g/ml (densité déterminée par réfractométrie) le phage FH_4 dans la zone de 1,400 g/ml, la même que celle du phage ØX 174 qui a servi de repère.

Au cours de cette expérimentation, nous avons pu disposer du phage F_2 de Loeb et Zinder qui ont déterminé, par voie chimique, la nature de son acide nucléique. L'étude de l'infectiosité du RNA de ce phage confirme par analogie nos conclusions au sujet des phages FH_4 et FH_5.

A partir de 10^{12} phages F_2 on obtient un RNA produisant avec les sphéroplastes $4{,}4.10^4$ centres infectieux. Le comportement de cet RNA infectieux ressemble au comportement du RNA du phage FH_5 : inactivation complète par la RNase même à 4°, résistance à la DNase, perte de 95 % de l'activité en 30 mn à 37°, capacité d'infecter les sphéroplastes des bactéries résistantes au phage et même densité de 1,440 g/ml. Il se distingue toutefois du RNA de FH_5 au moins par un détail : le magnésium, qui favorise l'infection du RNA de FH_5, inhibe 80 % de son infectiosité.

La pénétration du RNA infectieux dans les sphéroplastes est rapide dans les conditions décrites. Ainsi, avec une préparation donnée, on obtient 280 centres infectieux après 5 mn de contact, 312 après 15 mn, 414 après 30 mn. La libération du phage par les sphéroplastes dans un milieu nutritif se fait à partir de la 60e minute. Elle est donc retardée par rapport aux bactéries infectées par le phage. Le rendement unitaire semble être du même ordre de grandeur dans le cas des sphéroplastes infectés par le RNA et des bactéries infectées par le phage.

L'étude détaillée des propriétés du RNA phagique infectieux et des conditions de son activité est en cours.

(*) Séance du 13 juin 1962.

([1]) R. WAHL, J. HUPPERT et L. EMERIQUE-BLUM, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4227.

([2]) P. H. HOFSCHNEIDER, *Z. Naturf.*, 15 b, 1960, p. 441.

([3]) G. D. GUTHRIE et R. L. SINSHEIMER, *J. Mol. Biol.*, 2, 1960, p. 297.

([4]) M. SEKIGUCHI, A. TAKETO et Y. TAKAGI, *Biochim. Biophys. Acta*, 45, 1960, p. 199.

([5]) F. MEYER, R. S. MACKAL, M. TAO et E. A. EVANS Jr, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1141.

([6]) T. LOEB et N. D. ZINDER, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S. A.), 47, 1961, p. 275.

([7]) H. FRAENKEL-CONRAT, B. SINGER et A. TSUGITA, *Virology*, 14, 1961, p. 54.

([8]) J. HUPPERT, R. WAHL et L. EMERIQUE-BLUM, *Biochim. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 182.

([9]) A. W. KOZINSKI et W. SZYBALSKI, *Virology*, 9, 1959, p. 260.

(Institut Pasteur, Paris, Service du Docteur R. Wahl.)

CANCÉROLOGIE. — *Action de polyribonucléotides, extraits par la méthode au phénol, sur la croissance de cellules tumorales de souris.* Note (*) de M. **Jacques Harel**, Mme **Fanny Lacour** et M. **Claude Verger**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'incubation préalable de cellules d'ascite maligne en présence de fortes doses de RNA de tumeur ou de RNA de foie normal, diminue considérablement le nombre de tumeurs évolutives. Le polynucléotide résiduel (après traitement par la ribonucléase) semble exercer une action inhibitrice totale. La spécificité de cette action est discutée.

Récemment Niu, Cordova et Niu ont décrit une inhibition de la croissance de la tumeur ascitique de Nelson, après incubation en présence d'acide ribonucléique (RNA) extrait de foie normal ([1]). Au cours d'expériences antérieures conduites de façon différente nous avions obtenu des résultats nettement moins significatifs. C'est pourquoi nous avons repris les essais dans des conditions analogues à celles que décrivent ces auteurs.

Le RNA a été extrait à partir de tumeur ascitique FLS ([2]) prélevée en phase exponentielle, et à partir de foie de souris mises à jeun 24 h avant d'être sacrifiées. Les cellules tumorales, et le foie ont été lavés, congelés à — 70°C, décongelés et homogénéisés dans un mélange à parties égales de phénol Analar et de ClNa 0,14 M. P. B. S. en présence de bentonite ([3]). Après cinq extractions au phénol, cinq lavages à l'éther et précipitation dans l'éthanol à 66 %, le RNA a été repris en solution saline tamponnée. L'absorption au spectrophotomètre montrait une courbe typique avec un maximum à 260 mμ et des rapports A (260/230) = 2,1-2,2 et et A (260/280) = 2-2,1. La quantité de protéines n'excédait pas 1 % et le DNA n'était pas dosable.

Conditions expérimentales. — Des cellules d'ascite FLS prélevées au 7e jour ont été lavées cinq fois dans ClNa 0,14 M. Le culot cellulaire a été repris soit dans le solvant du RNA pour les lots témoins, soit dans la solution de RNA, soit dans la solution de RNA traité par la ribonucléase pancréatique Armour (1 °/₀₀ de RNA, 90 mn à 37°C), soit enfin dans la solution de polynucléotide résiduel après dégradation à la ribonucléase (résidu concentré par une nouvelle extraction phénolique suivie de précipitation dans l'éthanol). Le pH de toutes les solutions a été mesuré, et au besoin ajusté entre 7,2-7,4. Les doses et les concentrations cellulaires sont indiquées dans le tableau.

Après séjour de 15 h à 4°C avec agitation modérée, les suspensions cellulaires ont été diluées à 10^6 éléments par millilitre dans ClNa isotonique tamponné à pH 7,2. Des souris « Swiss » de souche pure, pesant 30 g ont reçu une injection intramusculaire, dans la cuisse de 4.10^5 cellules

tumorales. Des nodules palpables sont apparus après 6 à 12 jours. Tous les animaux survivants porteurs de tumeurs ont été sacrifiés le 45e jour, les autres sont demeurés indemnes.

Résultats. — Nos résultats, consignés dans le tableau, diffèrent sensiblement de ceux de Niu et collaborateurs. Selon ces auteurs le traitement des cellules tumorales par le RNA extrait de foie normal, abaisse la proportion de tumeurs évolutives de 97 % à 10-20 %, tandis que le RNA extrait de la tumeur ascitique affecte peu la croissance des cellules malignes. La dégradation de RNA de foie par la ribonucléase ferait disparaître cette action inhibitrice. Ce dernier fait, observé il est vrai sur un lot peu nombreux, plaiderait en faveur d'une action spécifique du RNA de foie et d'un mécanisme de transformation cellulaire.

Dans nos expériences une inhibition de la croissance tumorale par le RNA devient significative, seulement quand la dose atteint 10 mg (D. O. 250 à 260 mμ) pour 10^7 cellules. La différence entre l'action du RNA de foie et celle du RNA de tumeur apparaît beaucoup moins probante que dans les résultats de Niu. Un rôle « transformant » du RNA dans ce processus d'inhibition semble fort douteux puisque la dégradation par la ribonucléase ne fait pas disparaître complètement l'inhibition, et l'augmentation relative des taux de tumeurs dans les lots traités par le RNA dégradé, pourrait être attribuée à une chute dans l'incorporation intracellulaire du polyribonucléotide en présence de ribonucléase, chute que nous avons observée antérieurement ([4]). Mieux encore, le résidu nucléique qui subsiste après dégradation enzymatique, semble exercer une action inhibitrice totale, qu'il provienne de RNA de foie ou de RNA de tumeur.

Conditions expérimentales *in vitro* (volume : 4 ml).		Nombre d'animaux survivants.	Nombre d'animaux porteurs de tumeur.	Poids moyen des tumeurs (g).
10^7 à 10^8 cellules tumorales :				
Témoins	Solution saline tamponnée.	213	188 (88 %)	12,4
	Id. + ribonucléase 40 μg ml.	58	56 (96 %)	12
10^8 cellules tumorales :				
RNA (D. O. 150 à 260 mμ)	de tumeur	124	107 (85 %)	11,8
	de foie	125	86 (69 %)	11,4
Id. traité par la ribonucléase	de tumeur	49	42 (86 %)	11,1
	de foie	77	57 (74 %)	11,8
10^7 cellules tumorales :				
RNA (D. O. 250 à 260 mμ)	de tumeur	51	15 (29 %)	10,4
	de foie	51	7 (14 %)	7,2
Id. traité par la ribonucléase	de tumeur	46	21 (45 %)	10,3
	de foie	46	17 (37 %)	7,8
Résidu nucléique (D. O. 250 à 260 mμ)	de tumeur	50	0	–
	de foie	50	0	–

Cette dernière constatation pourrait ouvrir des perspectives intéressantes si les futures expériences montrent que c'est bien le polynucléotide résiduel qui est en cause, et non pas un facteur cytotoxique contaminant concentré au cours du processus d'extraction.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) M. C. Niu, C. C. Cordova et L. C. Niu, *Proc. Natl. Acad. Sc.*, 47, 1961, p. 1689.

(2) F. Lacour, J. Lacour, J. Harel et J. Huppert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 24, 1960, p. 301.

(3) H. Fraenkel-Conrat, B. Singer et A. Tsugita, *Virology*, 14, 1961, p. 1.

(4) L. Harel, J. Harel et F. Lacour, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2000.

(*Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.*)

CANCÉROLOGIE. — *Cancer de l'argent et respiration tissulaire. Réactivité de l'élément sur l'imidazole. Recherche étendue à l'acide folique.* Note (*) de Mme **Simone Champy-Hatem**, présentée par M. Pierre Lépine.

La réaction de l'imidazole avec l'argent a fait l'objet d'une étude déjà ancienne [1]. En 1877, Wyss avait obtenu avec le nitrate d'argent un dérivé argentique de l'imidazole correspondant à la relation



$$2\,C_3H_4N_2 + AgNO_3 \rightarrow C_3H_3AgN_2 + C_3H_4N_2,\ NO_3H.$$

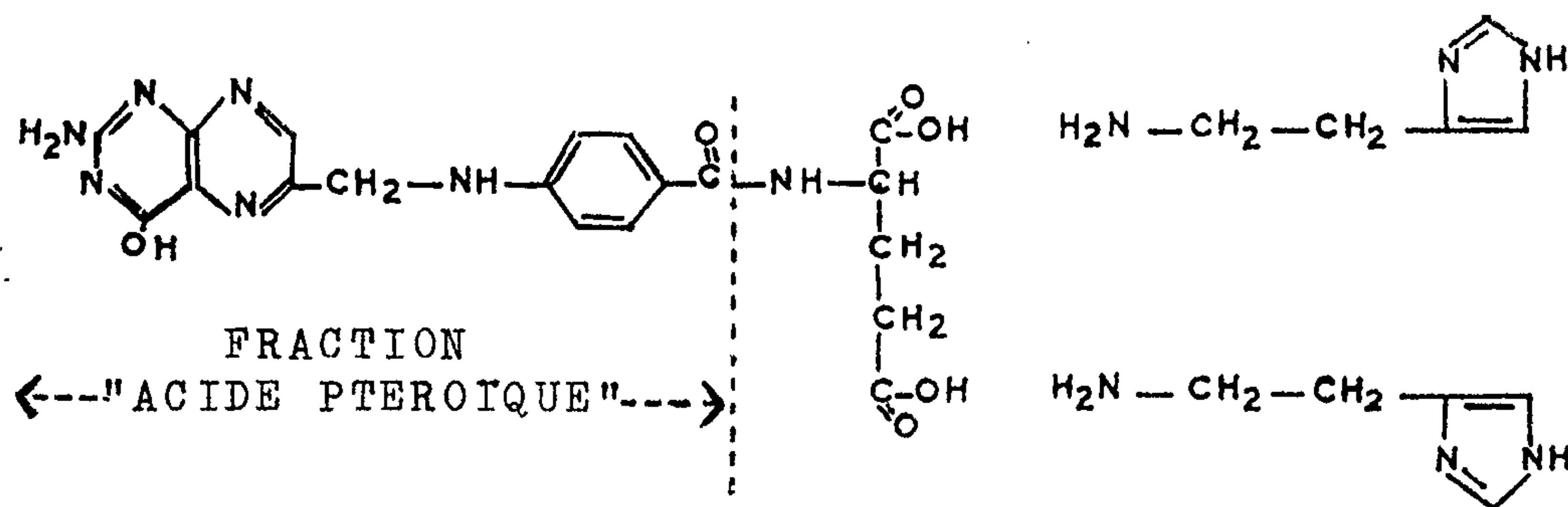
La question a été reprise et le composé argentique de l'imidazole a été retrouvé non seulement avec le nitrate mais aussi avec le fluorure, l'acétate et l'hydroxyde d'argent.

Lorsque l'imidazole est mis au contact des sels d'argent en phase aqueuse, un précipité se forme dont l'analyse donne les résultats suivants :

$$C = 20,9, \qquad H = 1,9, \qquad N = 16,2, \qquad Ag = 61,0.$$

L'anion est intégralement retrouvé dans le filtrat. Le même composé insoluble est obtenu à partir de l'hydroxyde d'argent; ce composé ne noircit pas à la lumière.

Considérant le rôle du noyau imidazole dans la respiration tissulaire et conformément à l'étude faite sur le nickel [2], un autre agent de la respiration tissulaire a été examiné en présence d'argent : l'acide folique. Comme dans l'étude précédente, on fixe 2 mol d'histamine (Hi) à 1 mol d'acide folique (Ac. F.), afin d'assurer le blocage de la fraction acide glutamique de l'acide folique [2].



Les courbes (*fig.* 1, 2, 3 et 4) montrent la variation de conductibilité spécifique d'une solution aqueuse renfermant le sel d'argent et le sel Ac. F., 2 Hi lorsque le rapport sel d'argent/sel Ac. F., 2 Hi varie; la somme sel Ag + sel Ac. F., 2 Hi demeurant invariable. Un minimum apparaît net. Un complexe moins conducteur que chacun des constituants du mélange prend naissance.

On vérifie que si l'on oppose aux sels d'argent des partenaires tels que : 1° acide oxalique, 2 Hi; 2° acide oxalique, 2 NaOH, les valeurs de la

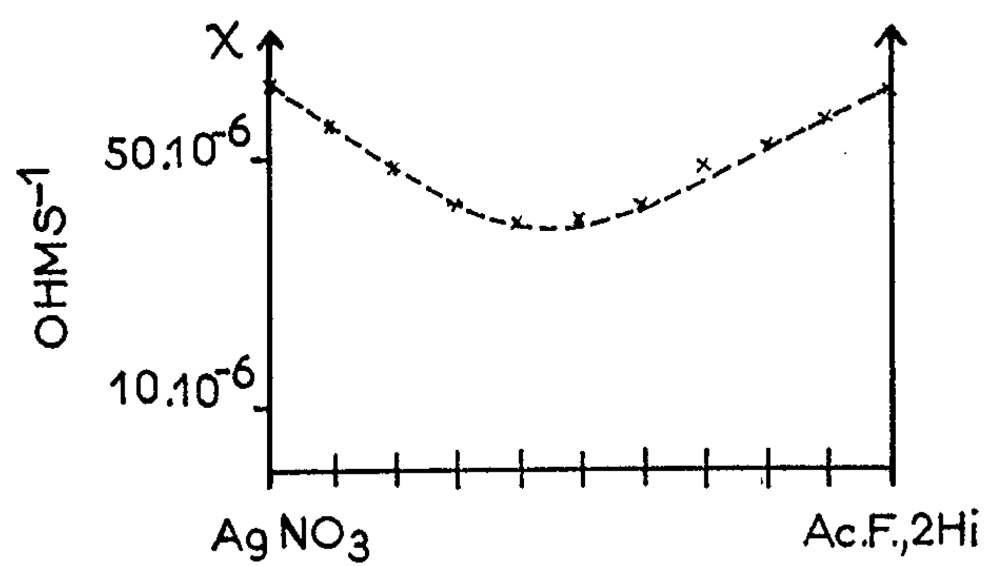


Fig. 1.

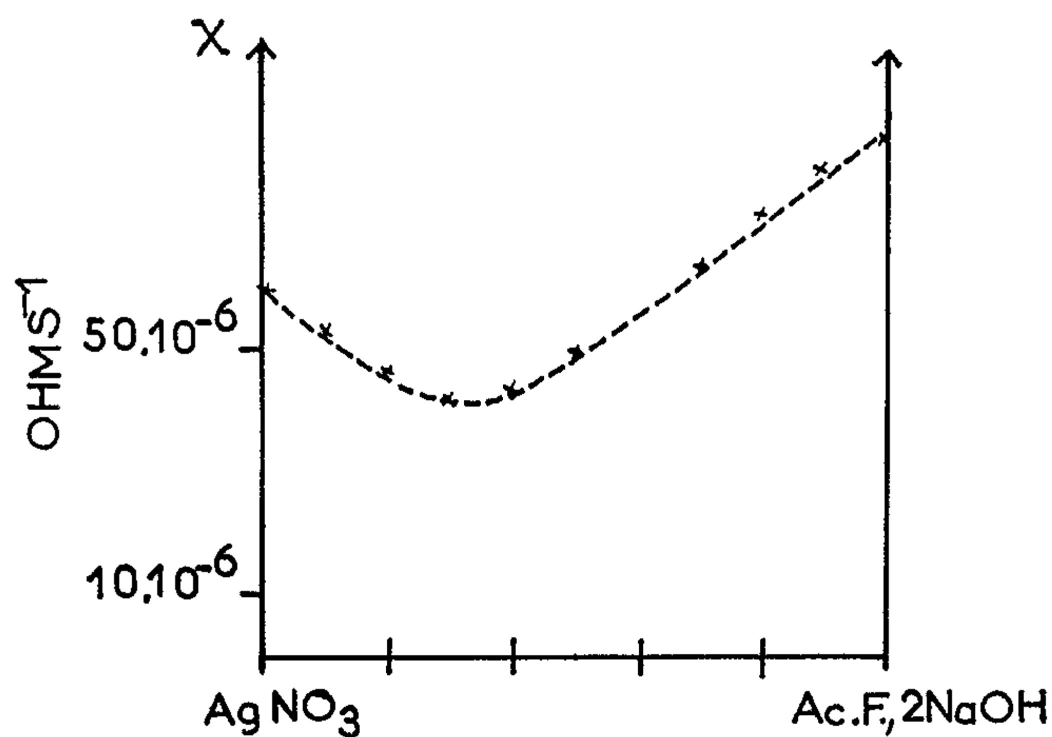


Fig. 2.

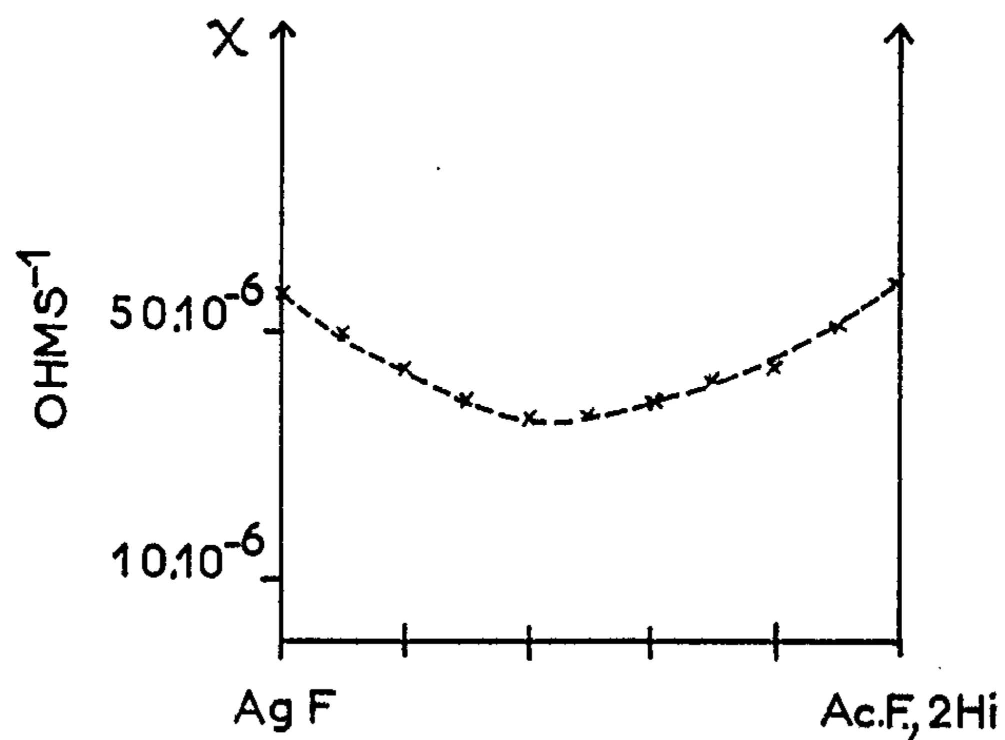


Fig. 3.

conductibilité spécifique ne présentent pas de minimum, les mélanges obéissent à la loi d'additivité.

Il semble bien que le groupement acide ptéroïque de l'acide folique réagisse et que la sensibilité de l'azote basique cyclique aux cancérigènes apparaisse à nouveau chez un agent de la respiration tissulaire.

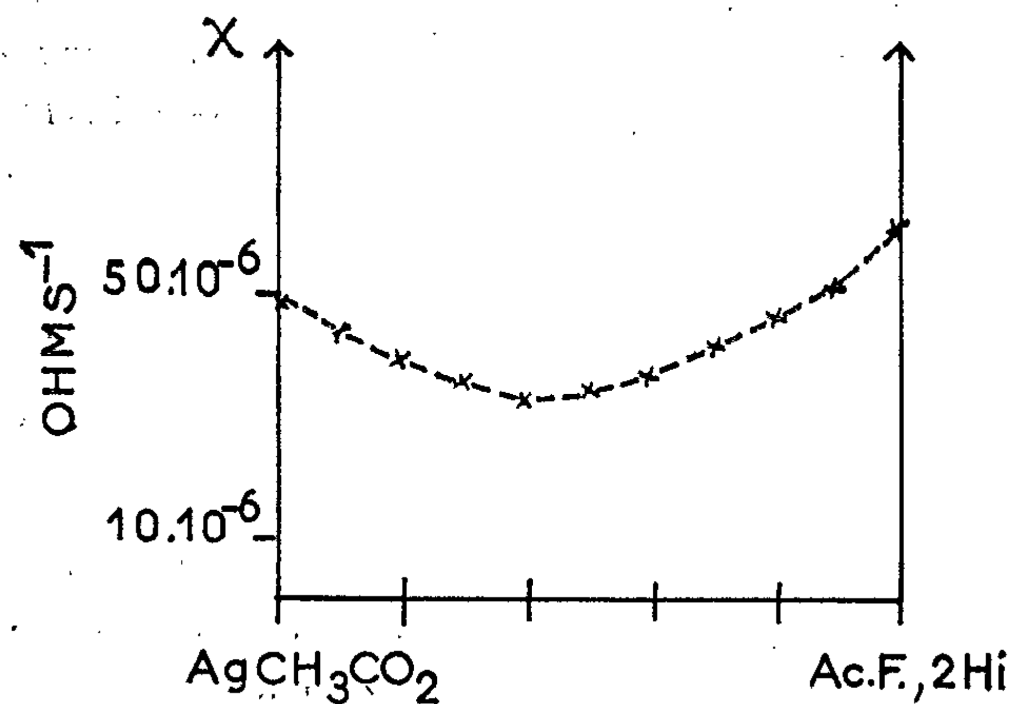


Fig. 4.

Fig. 1, 2, 3 et 4. — Conductibilité spécifique des mélanges sels Ag + sel Ac. F., 2 Hi. Valeurs obtenues en fonction de la concentration des deux partenaires, leur concentration globale restant constante.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) G. Wyss, *Ber.*, 10, 1877, p. 1373.

(2) S. Hatem-Champy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2791; 254, 1962, p. 1177.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *L'emploi des émulsions injectables de graisses pour l'étude de l'épuration lipidique du plasma.* Note (*) de

MM. **René Wolff**, **Jean-Jacques Brignon** et Mlle **Monique Schemberg**, présentée par M. Léon Binet.

Des émulsions de graisses actuellement employées dans l'alimentation par la voie intraveineuse, lorsqu'elles sont injectées à petite dose, donnent naissance à un plasma opalescent qui se clarifie progressivement. Cette réaction est superposable à la phase décroissante de la lipémie post-prandiale, et elle peut servir à l'étude de l'épuration lipidique du plasma.

C'est un fait bien connu que l'absorption des graisses est suivie d'une hyperlipémie digestive transitoire avec un maximum après 2 h, suivie d'une baisse qui peut se prolonger pendant 6 à 8 h.

Contrairement à ce qui avait été admis, la clarification *in vivo* d'un sérum hyperlipémique post-prandial n'a aucun rapport avec celle consécutive à l'injection d'héparine. Aucune trace de facteur clarifiant n'apparaît dans le sérum. Il s'agit donc d'une réaction de *clarification sans facteur clarifiant.*

Nous avons, dans ce travail, étudié la cinétique de l'épuration lipidique. L'épuration s'exerce normalement sur les chylomicrons, mais en raison des difficultés d'obtention de ceux-ci — surtout chez l'Homme — nous leur avons substitué, dans toutes nos recherches, une émulsion de graisse injectable. Cette substitution paraît d'autant plus légitime que, chez le Chien [1], comme chez le Rat [2], les courbes d'épuration des chylomicrons présentent une allure exponentielle identique à celles observées chez le Rat par Waddel et coll. [3] avec des émulsions de graisses. Nos présentes recherches sur le lapin aboutissent à des résultats identiques.

Mode opératoire. — On a pratiqué chez 13 lapins, une injection intraveineuse lente (10 mn) de 0,75 ml par kilogramme de poids, d'une émulsion à 10 % de graisses neutres. Le plasma, devenu trouble, se clarifie progressivement. On mesure l'évolution de la densité optique du plasma en fonction du temps, sur des échantillons prélevés sur citrate, à intervalle régulier, pendant 1 h (six fois), après avoir séparé les éléments figurés par une centrifugation lente du sang, pendant 6 mn à 1800 tours, qui laisse intacte l'opalescence du plasma.

On a représenté sur la figure 1 la courbe de la densité optique du plasma d'un lapin ainsi traité, en fonction du temps (I). Elle a l'allure d'une courbe exponentielle. Sur coordonnées semi-logarithmiques, elle se présente comme une droite (II).

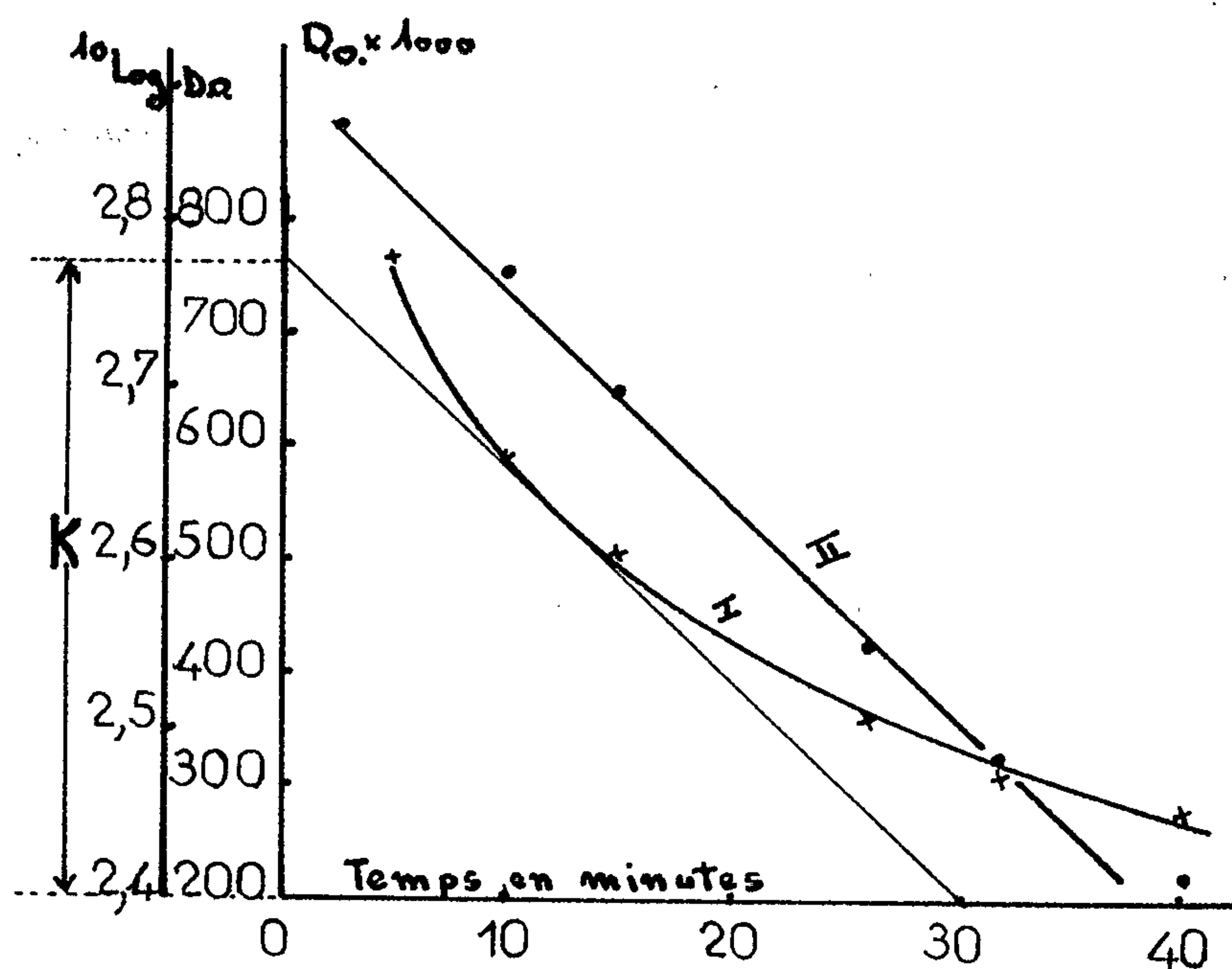
La pente de cette droite est un indice de la vitesse d'épuration lipidique du plasma, et nous proposons de la représenter comme la valeur du logarithme D. O. découpée sur l'ordonnée par une droite parallèle à la

première et passant par un point toujours égal de l'abscisse, par exemple celui correspondant à 30 mn. Nous désignons cette valeur par la lettre K.

On a répété, chez 13 lapins, à trois reprises, une telle étude et calculé, pour chacun d'eux, la valeur moyenne des K. Les résultats figurent sur le tableau suivant :

TABLEAU I.

N° lapin.	K.	N° lapin.	K.	N° lapin.	K.
143	0,38	120	0,54	146	0,38
123	0,46	119	0,61	140	0,45
148	0,39	111	0,29	133	0,59
137	0,41	145	0,45	141	0,55
				142	0,37



Épuration lipidique du plasma.
I. Coordonnées cartésiennes.
II. Coordonnées semi-logarithmiques.

Il existe une dispersion considérable entre les valeurs des K. Cependant, dans la majorité des cas, ils sont situés entre 0,3 et 0,6. En répétant l'opération à plusieurs reprises chez le même lapin, on observe également des écarts considérables entre les divers essais, chez le même animal.

En raison des corrélations signalées entre l'état de nutrition et la régulation de la lipidémie, nous avons recherché l'influence d'un jeûne de 48 et 72 h, sur le taux d'épuration lipidique; chez quatre lapins à jeun depuis 48 h, le K passe de 0,54 à 0,21, de 0,29 à 0,32, de 0,59 à 0,45 et de 0,65 à 0,53. Chez deux lapins à jeun depuis 72 h il passe de 0,41 à 0,90 et de 0,45 à 0,50.

Dans l'ensemble, le jeûne ne semble pas intervenir d'une façon constante dans l'épuration lipidique du plasma.

Conclusions. — 1° Une émulsion de graisse injectable permet d'étudier la fonction d'épuration lipidique du plasma.

2° Celle-ci présente le caractère d'une réaction exponentielle. Elle permet de définir une valeur numérique caractéristique de cette activité.

3° Pratiquée sur 13 lapins, l'épreuve d'épuration fournit des résultats très variables chez différents individus et chez le même individu, étudié à plusieurs reprises.

4° Le jeûne n'exerce pas d'effet caractéristique sur le test d'épuration.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) R. J. HAVEL et D. S. FREDRIKSON, *J. Clin. Invest.*, 35, 1956, p. 1025.

(2) J. E. FRENCH et B. MORRIS, *J. Physiol.*, 138, 1957, p. 326.

(3) W. R. WADDEL et coll., *Amer. J. Physiol.*, 174, 1953, p. 39.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Nancy.*)

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Médecine et Chirurgie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Paul Portier* :

En première ligne .... M. **Henri Bénard.**
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*............. MM. **Bernard Halpern.** **René Hazard.**
En troisième ligne............... M. **Jean-Louis Parrot.**

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu en la prochaine séance.

Sur la proposition de M. **Louis Fage**, un **Comité national d'Océanographie biologique** est constitué ainsi qu'il suit :

MM. **Louis Fage**, **Maurice Fontaine**, **Emmanuel Fauré-Fremiet**, Membres de l'Académie, **Théodore Monod**, Correspondant; **Francis Bernard**, **Jean Brouardel**, **Paul Bougis**, **Claude Delamare-Deboutteville**, **Pierre Drach**, **Jean Feldmann**, **Édouard Fischer**, **Jacques Forest**, **Jean Furnestin**, **Jean-Marie Pérès**, **Jacques Picard**, **Marcel Prenant**, **Paul Tchernia**, **Georges Teissier**, **Gregori Tregouboff**, **Raymond Vaissière**, **Robert Weill**.

La séance est levée à 17 h.

L. B.



ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 14 mai 1962).

Note présentée le 7 mai 1962, de M. *Bernard André*, Sur un dispositif électronique de détermination de la répartition de la densité de charges dans la section droite d'un faisceau électronique :

Page 3507, légende de la figure 3, alinéa *a*, *au lieu de* (balayage : 0,1 ms/cm), *lire* (balayage : 50 μsec/cm); alinéa *b*, *au lieu de* (balayage : 5 ms/cm), *lire* (balayage : 5 μsec/cm).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 JUIN 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

M. **Henri Moureu** s'exprime en ces termes :

Depuis deux ans, l'immense intérêt porté aux problèmes de l'Espace est en train de remuer l'Europe qui, à son tour, veut entrer dans la course de prestige inaugurée par l'U. R. S. S. et les États-Unis d'Amérique.

C'est pourquoi je pense utile de faire savoir à notre Compagnie que, il y a un an, s'est tenu à Londres le Premier Symposium Spatial Européen sous l'égide de la «British Interplanetary Society» et de la Société Française d'Astronautique qui rassemblent, dans leurs pays respectifs, des savants et des ingénieurs attirés par les diverses disciplines mises en œuvre pour la Conquête de l'Espace.

Il y a quelques jours à peine, les 18, 19 et 20 juin 1962, c'était le tour de la France d'accueillir à l'UNESCO les adhérents du Deuxième Symposium Spatial Européen, aux noms des deux mêmes Sociétés, auxquelles s'était associé le Groupement Industriel Eurospace.

Les journées qui viennent de se tenir à Paris furent ouvertes par M. Gaston Palewski, Ministre d'État chargé de la Recherche Scientifique et des questions atomiques et spatiales et successivement présidées par le Général Aubinière, Directeur général du Centre National d'Études Spatiales (en l'absence de son Président M. Pierre Auger), par les Professeurs Ranzi (Italie), Vandenkerkhove (Belgique), Edmond Brun (France), de Jager (Hollande) et Shepherd (Grande-Bretagne).

Le succès considérable remporté par ce Deuxième Symposium Européen a dépassé les prévisions les plus optimistes. D'une année à l'autre, le nombre des adhérents s'est trouvé multiplié par trois, avoisinant le chiffre de 500. Cette évolution des effectifs inscrits, la qualité des communications présentées, l'assiduité des auditeurs, l'intérêt marqué par les techniciens américains, le désir exprimé en fin de séance par la Fédération Astronautique Internationale de tenir son Congrès en 1963 à Paris, témoignent d'une prise de conscience de plus en plus forte de l'Europe pour ce qui concerne cette grande aventure scientifique et sportive. Il faut savoir gré à la jeune Société Française d'Astronautique, qui a à peine sept

années d'âge, et qu'après le Général Bergeron et le Professeur Edmond Brun, dirige actuellement l'Ingénieur Général Fleury, d'être à l'avant-garde de ce mouvement européen.

En 1963, c'est un autre pays d'Europe, l'Allemagne vraisemblablement, qui recevra les congressistes du Troisième Symposium Spatial Européen.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Paris, le 20 juin 1962, de M. **Gabriel Bertrand**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Marcel Delépine**.

CORRESPONDANCE.

M. **Jean Roche**, Recteur de l'Université de Paris, adresse les condoléances de cette Université à l'occasion de la mort de M. *Gabriel Bertrand*.

Mlle **Germaine Cousin** prie l'Académie de bien vouloir la compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Zoologie, par la mort de M. *Christian Champy*.

M. **José Salvador Gandolfo** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux en 1961.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 27 novembre 1961 et enregistré sous le n° 14.257, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera classé.

L'Académie est informée du **Xe Congrès international des communications** qui se tiendra à Gènes, Italie, du 7 au 12 octobre 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie la brochure consacrée au *Jubilé scientifique de M. Gaston Julia*, célébré dans les salons de la Sorbonne, le 16 décembre 1961.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

par M. **Gustave Ribaud** : le tome n° 109 des *Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique*, consacré aux *Actes* du Colloque international sur les *Ondes de détonation* qu'il a organisé à Gif-sur-Yvette, du 28 août au 2 septembre 1961, sur les travaux duquel il a écrit une *Introduction*;

par M. **Henri Humbert** : un fascicule intitulé : *Histoire de l'exploration botanique à Madagascar*, dont il est l'auteur.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Gilbert Béville. *La logique appliquée.*

2° United States atomic energy commission. *Neutron absorber materials for reactor control.* Edited by W. Kermit Anderson and J. S. Theilacker.

3° Id. *Nuclear propulsion for merchant ships,* by A. W. Kramer.

4° Académie des sciences de Bielorussie. V. S. Aïzenchtat, V. I. Krylov, A. S. Metel'skiï. *Tablitsy dlja tchislennogo preobrazovanija Laplasa i vytchislenija integralov vida* $\int_0^\infty x^s e^{-x} f(x)\, dx$ (*Tables pour la transformée numérique de Laplace et le calcul des intégrales de la forme...*).

5° Id. Institut d'énergétique. Petr Petrovitch Jouchkov. *Funktsii Besselja i ikhprilojenija k zadatcham ob okhlajdenii tsilindra* (*Fonctions de Bessel et leurs applications au problème du refroidissement du cylindre*).

6° Id. Institut de physiologie. Josef Antonovitch Koulak. *Formirovanie slojnykh sistem vremennykh svjazeï ou tcheloveka* (*Formation de systèmes complexes de liaisons temporelles chez l'Homme*).

7° Centre national d'études spatiales. *La Recherche spatiale* n° 1.

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Médecine et chirurgie, en remplacement de M. *Paul Portier.*

Le nombre de votants étant 63, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.	
	1er tour.	2e tour.
M. Henri Bénard	29	32
M. Bernard Halpern	28	30
M. René Hazard	5	1
Bulletins blancs	1	—

M. **Henri Bénard**, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Sont désignés pour représenter l'Académie

— aux Cérémonies organisées à Houston, Texas, du 10 au 13 octobre 1962, à l'occasion du cinquantième anniversaire de la fondation de la **Rice University** : M. **Jean Leray**;

— aux fêtes qui auront lieu à Brive-la-Gaillarde, Corrèze, au mois de novembre 1962, en l'honneur du deux-centième anniversaire de la naissance de **Pierre-André Latreille** : M. **Louis Fage**;

— à la cinquantième session de l'**Indian Science Congress**, qui se tiendra à Delhi, du 3 au 9 janvier 1963 : M. **Léopold Escande**;

— à la Séance publique annuelle que tiendra l'**Académie de pharmacie** le 9 janvier 1963 : MM. **Charles Dufraisse** et **René Fabre**.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉNÉTIQUE. — *Monozygotisme hétérocaryote, jumeau normal et jumeau trisomique* 21. Note (*) de MM. **Jérôme Lejeune, Jacques Lafourcade, Karl Schärer, Emmanuelle de Wolff, Charles Salmon, Maria Haines** et **Raymond Turpin.**

La concordance des facteurs antigéniques et des critères d'identité chez des jumeaux monochorioniques, l'un normal, l'autre mongolien, fait discuter l'existence d'un monozygotisme hétérocaryote.

Il est généralement admis que des jumeaux monozygotes doivent présenter une identité génétique parfaite puisqu'ils sont issus d'un seul et même œuf. Il est cependant concevable qu'une anomalie de la ségrégation chromosomique, lors du clivage des premiers blastomères, puisse changer le caryotype de l'un des jumeaux seulement. Un premier exemple de ce type de gémellité exceptionnelle a été précédemment rapporté [(1), (2)]; il s'agissait de jumeaux de phénotype sexuel différent, l'un mâle (XY) et l'autre neutre (syndrome de Turner haplo X).

La présente Note concerne un cas analogue intéressant deux jumeaux, l'un normal, l'autre mongolien.

Description. — Les différents critères de monozygotisme sont les suivants :

1° en 1958, constatation d'une gémellité monochoriale diamniotique;

2° la concordance de tous les critères anthropométriques de similitude (couleur de la peau, des iris, des cheveux, forme du crâne, forme des oreilles, etc.), si l'on excepte les stigmates du mongolisme (épicanthus, nuque large, petite taille, hypotrophie, etc.) chez l'enfant malade.

Une discordance est toutefois notée pour deux particularités morphologiques : cheveux frisés chez l'enfant normal et plats chez le mongolien; présence de taches de Brushfield dans les iris du mongolien seul. Il est à noter que ces deux particularités sont fréquentes ches les mongoliens de race blanche;

3° l'analyse palmoscopique révèle une identité complète des crêtes de la partie distale de la main, et une image en miroir pour une pelote en P_{II}. Par contre seul le mongolien présente un pli palmaire transverse (*à gauche*) et un triradius pseudo t'' dans les deux mains, signes caractéristiques de la maladie;

4° la détermination des groupes réalisée simultanément par plusieurs laboratoires démontre l'identité des jumeaux pour *tous* les facteurs étudiés. Les données résumées dans le tableau I, révèlent que la probabilité d'une telle ressemblance entre des dizygotes serait de l'ordre de P = 0,000 225;

TABLEAU I.

Famille F.

Père, F. Mo 44 A, XY.	Mère, F. Ma 44 A, XX.	F, Pe. ●——♂ F, Mo 44 A, XY + 21. 44 A, XY.	F. W.	F. B.	Probabilité de concordance phénotypique.
		Phénotypes érythrocytaires.			
A 1	A 1 B	A 1	A 1	A 1	0,391
MNSs	MNss	MNss	MNSs	MNss	0,250
P 1	P 1	P 1	P 2	P 2	0,625
CCDee	CCDee	CCDee	CCDee	CCDee	0,999
Kp (a—), K—	Kp (a—), K—	Kp (a—), K—	K—	K—	1,000
Lu (a+)	Lu (a—)	Lu (a+)	–	–	0,510
Le (a—b—)	Le (a—b—)	Le (a—b—)	–	–	.....
Fy (a—b+)	Fy (a+b+)	Fy (a—b+)	Fy (a—b+)	Fy (a—b+)	0,500
Jk (a+b+)	Jk (a+b+)	Jk (a—b+)	Jk (a+b+)	Jk (a+b—)	0,375
Xg (a+)	Xg (a+)	Xg (a—)	–	–	0,250
Lef (—)	Lef (—)	Lef (—)	–	–	.....
		Phénotypes sériques.			
Gm (a—b+x—r—e+)	Gm (a+b—x+r+e—)	Gm (a+b+x+r+e+)	Gm (a+b+x—)	Gm (a+b+x—)	1,000
Inv (a+b+1+)	Inv (a—b+1—)	Inv (a+b+1+)	–	–	0,500
Hp (2-1)	Hp (2-2)	Hp (2-1)	Hp (2-1)	Hp (2-2)	0,500
Gc (2-2)	Gc (1-1)	Gc (2-1)	Gc (2-1)	Gc (2-1)	1,000
		Phénotypes salivaires.			
Se	Se	Se	–	–	0,837
Le	le le	Le	–	–	0,737
					P = 0,000 225

MM. Dr. Sanger et Tippett (Lister Institut de Londres), Dr. Hassig (Zentrallaboratorium des Schweiz. Roten Kreuzes, Berne) et Dr. Ropartz (Centre de Transfusion de Rouen) ont exécuté le contrôle de ces phénotypes et l'établissement de certains d'entre eux.

5° l'analyse des caryotypes, réalisée sur biopsie de peau, a donné les résultats suivants :

Mongolien : 47 chromosomes, trisomie 21 typique (44 A + XY + 21);

Jumeau normal : 46 chromosomes normaux (44 A + XY);

Père : 46 chromosomes normaux (44 A + XY);

Mère : 46 chromosomes normaux (44 A + XX).

Conclusion. — Malgré l'absence de greffes réciproques, non encore réalisées, les données précédentes : gémellité monochoriale diamniotique, concordance absolue pour tous les caractères indépendants du mongolisme, nous semblent légitimer l'hypothèse du monozygotisme.

Ce monozygotisme exceptionnel peut, en théorie, résulter de divers mécanismes.

Zygote normal donnant d'une part un jumeau normal diplo 21 et d'autre part, à la suite de la ségrégation anormale des 21 d'un blastomère, un jumeau anormal triplo 21 et un clone haplo 21, non viable.

Zygote anormal triplo 21 donnant d'une part un jumeau mongolien triplo 21 et d'autre part, en raison de la perte du 21 surnuméraire, peut être par retard lors de l'anaphase, un jumeau normal diplo 21. Nous avons déjà invoqué un mécanisme de ce genre pour expliquer la réalisation à partir d'un zygote XY, par perte d'un Y, du couple exceptionnel XY et X (1).

Le rapprochement de ces deux observations accroît la valeur relative de chacune d'elles. Elles conduisent à individualiser un nouveau type de gémellité que nous proposons d'appeler « monozygotisme hétérocaryote », d'intérêt majeur pour la génétique humaine. Ces « hétérocaryotes » issus d'un même œuf offrent en effet un moyen quasi expérimental d'analyse génétique du seul chromosome qui les distingue.

Des examens sont en cours à ce sujet chez ces jumeaux concernant leurs différentes caractéristiques antigéniques ou morphologiques et les troubles biochimiques déjà observés dans le mongolisme (3).

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) R. Turpin, J. Lejeune, J. Lafourcade, P.-L. Chigot et C. Salmon, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2945.

(2) J. Lejeune et R. Turpin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3148.

(3) H. Jérôme, J. Lejeune et R. Turpin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 474.

(4) Ce travail a été réalisé avec l'aide du Commissariat à l'Énergie atomique (contrat n° 3.845/r).

(*Institut de Progenèse*, 15, *rue de l'École de Médecine, Paris*, 6e *et Kinderklinik, Kantosspital Aarau, Suisse.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur quelques propriétés d'un couple d'anneaux.*

Note (*) de Mme **Annie Besserre**, présentée par M. René Garnier.

1. *Notations.* — Soient A et $\bar{A}$ deux anneaux unitaires commutatifs, $A \subset \bar{A}$.

Soit $\mathfrak{b}$ un idéal de A[X], $\bar{\mathfrak{b}}$ son extension à $\bar{A}$[X].

On notera $d_n(b)$ le A-module des polynomes de $\mathfrak{b}$, de degré $\leqq n$; $d_n(\bar{\mathfrak{b}})$ le $\bar{A}$-module des polynomes de $\bar{\mathfrak{b}}$, de degré $\leqq n$.

On considérera, pour le couple d'anneaux $(A, \bar{A})$, les propriétés suivantes :

(P_1) : $\bar{A}$ est bon sur A [*voir* (1)];

(P_2) : $\bar{A}$ est plat sur A [*voir* (2)];

(P_3) : $\bar{A}$ est fidèlement plat sur A [*voir* (2)].

On écrira pour un idéal $\mathfrak{b}$ de A[X] :

(P_4) : $d_n(\bar{\mathfrak{b}}) = \bar{A}\, d_n(\mathfrak{b})$ pour tout $n \geqq 0$;

(P_5) : tout polynome $\bar{B} \in \bar{\mathfrak{b}}$ peut s'écrire sous la forme $\sum_j \bar{a}_j B_j$ avec $\bar{a}_j \in \bar{A}$, $B_j \in \mathfrak{b}$, $d^0 B_j \leqq d^0 \bar{B}$ pour tout j.

On se propose d'étudier les relations entre les propriétés (P_1), (P_2), (P_3) pour un couple $(A, \bar{A})$ quelconque, les mêmes pour le couple $(A[X], \bar{A}[X])$, et les propriétés (P_4) et (P_5).

2. On voit facilement que :

1° (P_1) et $(P_2) \Leftrightarrow (P_3)$.

2° Si tout idéal $\mathfrak{b}$ de A[X] possède la propriété (P_4), alors le couple $(A[X], \bar{A}[X])$ possède la propriété (P_1).

3° Si le couple $(A, \bar{A})$ possède la propriété (P_2) [resp. (P_3)], alors le couple $(A[X], \bar{A}[X])$ possède la propriété (P_2) [resp. (P_3)].

On démontre que :

1° Dans le cas où A et $\bar{A}$ sont noethériens $(P_4) \Leftrightarrow (P_5)$.

2° $(P_2) \Rightarrow ((P_4)$ pour tout idéal $\mathfrak{b}$ de A[X]).

3. *Étude de quelques exemples.* — 1° Soit k un corps et soient $A = k[u, v]$, $\bar{A} = k[u, v/u]$. Alors (P_1), (P_2), (P_3) sont fausses et l'on peut trouver un idéal $\mathfrak{b} \in A[X]$ ne possédant pas (P_4). En effet :

a. Considérons l'idéal (uv) de A :

$$v^2 \in A \cap \bar{A}(uv) \quad \text{mais} \quad v^2 \notin (uv).$$

b. Considérons les idéaux (u) et (v) de A :

$$v \in Au \cap Av \quad \text{mais} \quad v \notin \bar{A}uv.$$

c. Soit $\mathfrak{b}$ l'idéal de A[X] engendré par les polynomes $B_1 = uX + v$ et $B_2 = vX + u$.

D'une part, $v^2 - u^2 \in d_0(\mathfrak{b})$.

D'autre part, soit $B = (uX + v)\sum_{i=0}^{i=s} a_i X^i - (vX + u)\sum_{i=0}^{i=n} b_i X^i$ un polynome de $\mathfrak{b}$. Supposons $n \leqq s$ et n pair $= 2p$.

Écrivons que B se réduit à son terme constant $a_0 v - b_0 u$; les conditions obtenues sur les coefficients conduisent à

$$a_0 = c_0 v + c_1 u + c_2 v + \ldots + c_{2p-1} u + c_{2p} v,$$
$$b_0 = c_0 u + c_1 v + c_2 u + \ldots + c_{2p-1} v + c_{2p} u.$$

D'où

$$a_0 v - b_0 u = (v^2 - u^2)\sum_{i=0}^{i=p} c_{2i} \qquad (c_i \in A).$$

On obtient un résultat semblable pour n impair.

Donc tout polynome de $d_0(\mathfrak{b})$ est multiple de $v^2 - u^2$.

Or

$$\frac{v}{u}(uX + v) - (vX + u) = \frac{v^2}{u} - u \in d_0(\bar{\mathfrak{b}})$$
$$= \frac{1}{u}(v^2 - u^2) \notin \bar{A}d_0(\mathfrak{b}).$$

2° On obtient des résultats tout à fait analogues avec

$$A = k[t^2, t^3], \qquad \bar{A} = k[t].$$

3° Soit A = Z. Considérons l'ensemble $Z \times Z/(nZ)$ $(n \geqq 2)$ et munissons-le :

de la somme $(a, x) + (b, y) = (a + b, x + y)$;

du produit $(a, x) \quad (b, y) = (ab, ay + bx)$.

C'est alors un anneau commutatif unitaire non intègre, contenant A, soit $\bar{A}$.

On munit $\bar{A}[X]$ des lois définies par celles de $\bar{A}$.

a. $(A, \bar{A})$ possède la propriété (P_1).

b. $(A, \bar{A})$ ne possède pas la propriété (P_2).

c. $(A[X], \bar{A}[X])$ possède la propriété (P_1).

d. Soit $\mathfrak{b} = (1 + nX)$; $d_0(\mathfrak{b}) = \{0\}$, d'où $\bar{A}d_0(\mathfrak{b}) = \{0\}$, $(0, x) \in \bar{A}$.

$1 + nX \in \mathfrak{b}$; c'est en fait le polynome $(1, 0) + (n, 0)X$ de $\bar{A}[X]$.

Alors

$$(0, x)(1 + nX) = (0, x)[(1, 0) + (n, 0)X] = (0, x) + (0, 0)X \in d_0(\bar{\mathfrak{b}}) \text{ et } \notin \bar{A}\, d_0(\mathfrak{b}).$$

Donc (P_4) est fausse pour $\mathfrak{b}$.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) A. BESSERRE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 400.

(2) BOURBAKI, *Algèbre commutative*, chap. 1.

(Faculté des Sciences, 34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand.)

ALGÈBRE. — *Propriétés des équivalences principales généralisées.* Note (*) de Mlle **Josette Calais**, présentée par M. Henri Villat.

H étant un complexe d'un demi-groupe D, nous avons défini dans une Note précédente [1] des relations d'équivalence associées à H dont nous donnons ici quelques propriétés. Les notations sont celles qui ont été utilisées dans la Note [1].

La propriété 2.2 [1] peut être complétée par les propriétés suivantes :

Propriété 1 :

$$W'^{n,i}_H = (W''_H .\cdot D^{2(i-1)}) \cdot . D^{2(n-i)} = (W'_H \cdot . D^{2(n-i)}) .\cdot D^{2(i-1)} \quad \text{pour} \quad 1 \leq i \leq n;$$
$$V^{n,i}_H = (W''_H .\cdot D^{2(i-3)}) \cdot . D^{2(n-i)-1} = (W'_H \cdot . D^{2(n-i)-1}) .\cdot D^{2(i-3)} \quad \text{pour} \quad 1 < i < n;$$
$$X^{n,i}_H = (W''_H .\cdot D^{2(i-3)}) \cdot . D^{2(n-i)} = (W'_H \cdot . D^{2(n-i)}) .\cdot D^{2(i-3)} \quad \text{pour} \quad 1 < i \leq n;$$
$${}_H X^{n,i} = (W''_H \cdot . D^{2(n-i)-1}) .\cdot D^{2(i-1)} = (W'_H .\cdot D^{2(i-1)}) \cdot . D^{2(n-i)-1} \quad \text{pour} \quad 1 \leq i < n.$$

Propriété 2 :

$$X^{n,i}_H = V^{n,i}_H \cdot . D \quad \text{et} \quad {}_H X^{n,i} = V^{n,i}_H .\cdot D \quad (1 \leq i \leq n);$$
$$W'^{n,i}_H = X^{n,i}_H .\cdot D \quad \text{d'où} \quad W'^{n,i}_H = (V^{n,i}_H \cdot . D) .\cdot D \quad (1 < i \leq n);$$
$$W'^{n,i}_H = {}_H X^{n,i} \cdot . D \quad \text{d'où} \quad W'^{n,i}_H = (V^{n,i}_H .\cdot D) \cdot . D \quad (1 \leq i < n).$$

On sait que si R est un idéal à droite de D, on a $R \subseteq R^{\cdot} .D$, si L est un idéal à gauche de D, on a $L \subseteq L .^{\cdot} D$. Cette remarque, associée aux propriétés précédentes et à la propriété 2.2 [1], permet d'énoncer le résultat suivant :

Propriété 3. — *Les résidus* $W'^{n,i}_H$, $V^{n,i}_H$, $X^{n,i}_H$, ${}_H X^{n,i}$ *peuvent être classés avec* W_H, ${}_H W$ *et* W'_H, *dans le même ordre que les relations d'équivalence auxquelles ils correspondent* [1].

Définition 1. — *On dit qu'un complexe* H *est* $r'^{n,i}$*-fort si*

$$(H .. x) \cap (D^{2i-1} \times D^{2(n-i)+1}) \cap (H .. x') \neq \emptyset$$

entraîne

$$(H .. x) \cap (D^{2i-1} \times D^{2(n-i)+1}) = (H .. x') \cap (D^{2i-1} \times D^{2(n-i)+1}).$$

On définit de même un complexe $l^{n,i}$*-fort,* $e^{n,i}$*-fort à droite,* $e^{n,i}$*-fort à gauche.*

Propriété 4. — *L'ensemble des complexes* $r'^{n,i}$*-forts forme une famille de Moore (On à la même propriété pour les complexes* $l^{n,i}$*-fort, ou* $e^{n,i}$*-fort à droite ou à gauche.)*

Propriétés 5. — *Les propriétés « $r'^{n,i}$-fort », « $l^{n,i}$-fort », « $e^{n,i}$-fort à droite » « $e^{n,i}$-fort à gauche », « fort » et « bilatèrement fort » peuvent être classées dans le même ordre que les relations d'équivalence auxquelles elles correspondent.*

Définition 2. — *On dit qu'un complexe* H *de* D *est* $r'^{n,i}$*-net si* $W'^{n,i}_H = \emptyset$.
On définit de même un complexe $l^{n,i}$*-net,* $e^{n,i}$*-net à droite,* $e^{n,i}$*-net à gauche.*

PROPRIÉTÉ 6. — *Les propriétés « $r'^{n,i}$-net », « $l^{n,i}$-net », « $e^{n,i}$-net à droite », « $e^{n,1}$-net à gauche », « -net à droite », « -net à gauche », « bilatèrement net » peuvent être classées dans l'ordre inverse de celui des équivalences auxquelles elles correspondent.*

THÉORÈME 1. — *Si H est $l^{n,1}$-net et $l^{n,1}$-fort (resp. $e^{n,1}$-net à droite et $e^{n,1}$-fort à droite) la chaîne C (*[1]*) est finie, son élément maximum étant $l_H^{n,1}$ (resp. $e_H^{n,1}$). Si H est $l^{n,n}$-net et $l^{n,n}$-fort (resp. $e^{n,n}$-net à gauche et $e^{n,n}$-fort à gauche) la chaîne C' (*[1]*) est finie, son élément maximum étant $l_H^{n,n}$ (resp. $e_H^{n,n}$). Si H est $r'^{n,i}$-net et $r'^{n,i}$-fort ($1 \leqq i \leqq n$) toutes les équivalences de l'$\cap$-demi-treillis T (*[1]*) moins fines que $r_H'^{n,i}$ coïncident avec $r_H'^{n,i}$. On a la même propriété si H est $l^{n,i}$-net et $l^{n,i}$-fort ($i < 1 < n$), ou bien $e^{n,i}$-net à droite (resp. à gauche) et $e^{n,i}$-fort à droite (resp. à gauche) pour $1 < i \leqq n$ (resp. $1 \leqq i < n$).*

Ce théorème généralise le théorème 3.2 de la Note ([1]).

THÉORÈME 2. — *Si H est équirésiduel ($W_H = {}_HW = W$), tous les résidus $V_H^{n,i}$ ($1 \leqq i \leqq n$), $W_H'^{n-1,i}$ ($1 \leqq i \leqq n-1$) sont égaux (on pose $V_H^{n,i} = W_H'^{n-1,i} = V^n$) et tous les résidus $X_H^{n,i}$, ${}_HX^{n,i}$ ($1 \leqq i \leqq n$) sont égaux (on pose $X_H^{n,i} = {}_HX^{n,i} = W^n$). On a alors*

$$W \subseteq V \subseteq W^2 \subseteq V^2 \subseteq \ldots \subseteq W^n \subseteq V^n \subseteq \ldots.$$

De plus, si $H \cap D^{2p}$ est disjoint de V^p, la chaîne précédente est finie, son élément maximum étant V^p; si $H \cap D^{2p+1}$ est disjoint de W^{p+1}, la chaîne est finie, son élément maximum étant W^{p+1}. En particulier si $H \cap D^2$ est disjoint de W, tous les résidus sont égaux à W.

THÉORÈME 3. — *Si H est symétrique fort, toutes les équivalences $l_H^{n,i}$ ($1 \leqq i \leqq n$), $r'^{n-1,i}$ ($1 \leqq i \leqq n-1$) [resp. $e_H^{n,i}$, ${}_He^{n,i}$ ($1 \leqq i \leqq n$)] coïncident, si on les désigne par l_H^n (resp. e_H^n), on a*

$${}_HR = R_H \subseteq R'_H \subseteq l_H^2 \subseteq e_H^2 \subseteq \ldots \subseteq l_H^n \subseteq e_H^n \subseteq \ldots.$$

De plus, les équivalences R_H, R'_H, ..., e_H^{n-1}, l_H^n coïncident dans D—V^n; les équivalences R_H, R'_H, ..., l_H^n, e_H^n coïncident dans D—W^n.

PROPRIÉTÉ 7. — *Si H est $l^{n,1}$-fort (resp. $e^{n,1}$-fort à groite) l'équivalence $l_H^{n,1}$ (resp. $e_H^{n,1}$) et toutes celles de la chaîne C moins fines que $l_H^{n,1}$ (resp. $e_H^{n,1}$) sont simplifiables à droite dans le complément du résidu qui leur correspond. On a une propriété analogue pour les équivalences de la chaîne C' si H est $l^{n,n}$-fort (resp. $e^{n,n}$-fort à gauche).*

Si H est $r'^{n,i}$-fort ($1 \leqq i \leqq n$), l'équivalence $r_H'^{n,i}$ et toutes celles de l'$\cap$-demi-treillis T qui sont moins fines que $r_H'^{n,i}$ sont simplifiables à droite et à gauche dans le complément du résidu qui leur correspond. On a la même propriété si H est $l^{n,i}$-fort ($1 < i < n$), ou bien $e^{n,i}$-fort à droite (resp. à gauche) pour $1 < i \leqq n$ (resp. $1 \leqq i < n$).

THÉORÈME 4. — *Si H est $l^{n,1}$-net et $l^{n,1}$-fort (resp. $l^{n,1}$-net à droite et $e^{n,1}$-fort à droite), l'équivalence $l_H^{n,1}$ (resp. $e_H^{n,1}$) est simplifiable à droite dans D.*

Si H *est* $l^{n,n}$*-net et* $l^{n,n}$*-fort* (*resp.* $e^{n,n}$*-net à gauche et* $e^{n,n}$*-fort à gauche*), *l'équivalence* $l_{\text{II}}^{n,n}$ (*resp.* ${}_{\text{II}}e^{n,n}$) *est simplifiable à gauche dans* D.

Si H *est* $r^{n,i}$*-net et* $r^{n,i}$*-fort* ($1 \leqq i \leqq n$), *l'équivalence* $r'^{n,i}$ *est simplifiable à droite et à gauche dans* D. *On a la même propriété si* H *est* $l^{n,i}$*-net et* $l^{n,i}$*-fort* ($1 < i < n$), *ou bien* $e^{n,i}$*-net à droite* (*resp. à gauche*) *et* $e^{n,i}$*-fort à droite* (*resp. à gauche*) *pour* $1 < i \leqq n$ (*resp.* $1 \leqq i < n$).

Définition 3. — *Un demi-groupe* D *est* $r'^{n,i}$*-strict si tout complexe* $r'^{n,i}$*-fort est* $r'^{n,i}$*-net. On définit de même un complexe* $l^{n,i}$*-strict*, $e^{n,i}$*-strict à droite*, $e^{n,i}$*-strict à gauche.*

Théorème 5. — *Si* H *est un complexe* $l^{n,1}$*-fort* (*resp.* $e^{n,1}$*-fort à droite*) *d'un demi-groupe* D, $l^{n,1}$*-strict* (*resp.* $e^{n,1}$*-strict à droite*), *l'équivalence* $l_{\text{II}}^{n,1}$ (*resp.* $e_{\text{II}}^{n,1}$) *est simplifiable à droite dans* D. *Si* H *est un complexe* $l^{n,n}$*-fort* (*resp.* $e^{n,n}$*-fort à gauche*) *d'un demi-groupe* $l^{n,n}$*-strict* (*resp.* $e^{n,n}$*-strict à gauche*), *l'équivalence* $l_{\text{II}}^{n,n}$ (*resp.* $e_{\text{II}}^{n,n}$) *est simplifiable à gauche dans* D. *Si* H *est un complexe* $r'^{n,i}$*-fort* ($1 \leqq i \leqq n$) *d'un demi-groupe* D, $r'^{n,i}$*-strict, l'équivalence* $r_{\text{II}}'^{n,i}$ *est simplifiable à droite et à gauche dans* D. *On a la même propriété pour les cas analogues énoncés dans le théorème* 4.

Exemple. — Soit D le demi-groupe défini par la table :

	a	b	c	d
a	a	b	c	a
b	a	b	c	a
c	a	b	c	b
d	a	b	c	a

On considère le complexe $H = \{a\}$.

On a

$$H\cdot a = H\cdot b = H\cdot d = \{a, d\} \quad \text{et} \quad H\cdot c = \{a\},$$
$$(H\cdot a) \cap D^2 = (H\cdot b) \cap D^2 = (H\cdot c) \cap D^2 = (H\cdot d) \cap D^2 = \{a\},$$

donc H n'est pas fort, mais H est $1^{2,1}$-fort.

D'autre part :

$$H\cdot a = D, \quad H\cdot b = H\cdot c = \emptyset \quad \text{et} \quad H\cdot d = D - \{c\},$$
$$(H\cdot a) \cap D^2 = D^2, \quad (H\cdot b) \cap D^2 = (H\cdot c) \cap D^2 = \emptyset, \quad (H\cdot d) \cap D^2 = D^2 - \{c\},$$

donc H n'est pas $1^{2,2}$-fort.

(*) Séance du 21 mai 1962.

(1) J. Calais, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3802.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'analyticité de solutions continues d'une équation fonctionnelle.* Note (*) de M. **Robert Meynieux**, présentée par M. René Garnier.

Suite au théorème énoncé dans une Note antérieure (¹) avec les hypothèses (β) et (γ'). — 1. On rejette (β) : peu de changement. — 2. On rejette à la fois (β) et (γ') : l'analyticité de la fonction h subsiste. — 3. Propositions auxiliaires.

1. Considérons, comme au nº 2 de ma précédente Note (¹), l'équation

$$(\alpha) \qquad \varphi[f(u), g(v)] = h(u+v),$$

où f, g, h désignent des applications *continues*, respectivement dans $X = R^l$, $Y = R^m$, R^n, des domaines U, V, W de R^q décrits respectivement par u, v, $u+v$ quand (u, v) décrit un certain domaine Δ de $R^q \times R^q$, et où φ désigne une application *analytique* dans R^n d'un domaine D de $X \times Y$ incluant l'image de Δ par (f, g). Les résultats (A) ($l = m \leq q$), (B) (*analyticité de f, g, h*), (C) et (D) sont énoncés dans ladite Note (¹) sous réserve de l'hypothèse (β) (dim. an. f = dim X et dim. an. g = dim Y) [pour la notion de dimension analytique, *voir* ma Note antérieure (²)] et d'une autre hypothèse (γ'); celle-ci, quand (β) est vérifiée, est impliquée par une certaine condition (γ) portant uniquement sur la fonction analytique φ, et généralisant la condition de *régularité* (³) d'une fonction analytique d'une seule variable [*voir* (¹)].

Supposons (γ') vérifié, mais pas nécessairement (β). Alors (B) et (C) sont vrais, mais (A) n'est plus vrai en général; les dimensions analytiques de f en chaque point de U, et de g en chaque point de V sont égales à un même entier $m' \leq \inf(l, m, q)$. Le résultat (D) reste valable en remplaçant m par m'. [On retrouve bien (A) et (D) en ajoutant l'hypothèse (β).]

2. Nous rejetons maintenant aussi l'hypothèse (γ'). Alors f et g ne sont plus analytiques en général, mais on a encore ce résultat :

la fonction h est analytique dans W.

Pour le voir, posons $f_1(u) = [u, f(u)] \in U \times X$ et $g_1(v) = [v, g(v)] \in V \times Y$ et appliquons d'abord un résultat du nº 3 de ma Note (²) : il existe un ensemble d'ouverts U_i de U, dont la réunion est partout dense dans U, et pour chaque U_i une variété *localement* (²) analytique X_i incluant $f_1(U_i)$, tels que le rang de la projection de X_i dans U (entendons par là le rang de l'application linéaire tangente) soit partout égal à q, et qu'en tout point de U_i on ait dim. an. f_1 = dim X_i; on définit de même dans V des ouverts V_j, et dans $V \times Y$ des variétés Y_j. Nous nous bornerons donc, comme il est loisible, au cas où U et V tout entiers satisfont aux conditions énoncées pour les U_i et les V_i, avec $f_1(U) \subset X_1$, $g_1(V) \subset Y_1$, et où $\Delta = U \times V$.

Appelons alors D_1 le produit $X_1 \times Y_1$; nous supposerons, comme il est encore loisible, que sa projection dans $X \times Y$ est incluse dans D; soit φ_1

l'application analytique de D_1 dans R^n qui résulte de cette projection et de φ. Il suffit de montrer que $\varphi_1(x_1, y_1)$ ne dépend localement que de $pr_U x_1 + pr_V g_1$, donc de trouver un ouvert de W où h soit analytique.

D'après les résultats de ma Note (¹), il suffit de montrer l'existence d'applications analytiques de rangs constants d'ouverts de X_1, Y_1 *sur* des ouverts X_2, Y_2 d'espaces cartésiens, telles que la restriction correspondante de φ_1 résulte de ces applications et d'une application analytique φ_2 dans R^n de $X_2 \times Y_2$, vérifiant la condition (γ) de ladite Note. Or *ces conditions sont satisfaites localement partout dans* D_1, *à l'exception d'un ensemble analytique de dimension strictement inférieure*, d'où la conclusion.

3. L'assertion qui vient d'être soulignée résulte de ce que, pour qu'une application analytique φ_2 dans R^n du produit de deux domaines X_2, Y_2 d'espaces cartésiens vérifie (γ), il suffit qu'elle vérifie la condition suivante, et celle qu'on en déduit en échangeant les rôles de X_2 et Y_2 :

« Dans le produit T des espaces identiques à R^n où sont définis $\varphi_2(x_2, y_2)$ et ses vecteurs dérivés partiels, jusqu'à un ordre assez grand, par rapport aux coordonnées cartésiennes de $y_2 \in Y_2$, soit $\psi(x_2, y_2)$ le point dont ces éléments sont les projections dans les espaces facteurs. Alors, quelle que soit la constante y_2, l'application $x_2 \to \psi(x_2, y_2)$ de X_2 dans T est partout régulière (³). »

Pour réaliser ces conditions, on se sert du lemme suivant, dont le lemme *b* au nº 3 de ma Note (¹) est un cas particulier :

Soit ψ une application analytique d'une variété analytique réelle ou complexe X, de dimension m, dans une variété analytique Z de dimension n, et soit O un point de X dans un voisinage duquel le rang de ψ ait une valeur constante p. Alors il existe dans un certain voisinage V de O dans X un système de coordonnées analytiques $x_i (1 \leq i \leq m)$, et dans un certain ouvert S de Z un système de coordonnées analytiques z_i $(1 \leq i \leq n)$, tels que $\psi(V)$ soit la sous-variété de S où s'annulent les $n - p$ coordonnées $z_i (p < i \leq n)$, l'application étant précisée par les p équations $x_i = z_i (1 \leq i \leq p)$.

[La dimension analytique de ψ est donc p en tout point de V. Il en résulte notamment que les points de X où la dimension analytique de ψ est $> m$, et dont ma Note (²), au nº 4, a rappelé la possibilité, appartiennent à un ensemble analytique de dimension $< m$ (ou vide), celui des points au voisinage desquels ψ n'a pas un rang constant (son rang maximal si X est connexe).]

(*) Séance du 18 juin 1962.

(¹) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3301.

(²) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1726.

(³) *Cf.* définition d'une application régulière dans C. CHEVALLEY, *Theory of Lie groups*, Princeton University Press, 1946, p. 80.

(10, *rue Henrielle, Clamart, Seine.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les sous-algèbres fermées de* L^1 (T). Note (*) de M. **Jean-Pierre Kahane**, présentée par M. Jean Leray.

Dans son tout récent livre, *Fourier Analysis on Groups* (Interscience), W. Rudin pose la question suivante (p. 231) :

L^1 (T) étant l'algèbre de convolution des fonctions sommables sur le cercle, on associe à toute sous-algèbre fermée A de L^1 (T) une relation d'équivalence R_A sur l'ensemble Z des entiers relatifs :

$$n \sim n' \iff \hat{f}_n = \hat{f}_{n'} \quad \text{pour toute } f \in A,$$

$\hat{f}_n$ représentant le $n^{\text{ième}}$ coefficient de Fourier de f. Problème : la relation R_A caractérise-t-elle A ?

Autrement dit, étant donné une relation d'équivalence R sur Z, on considère : 1° toutes les fonctions $f \in L^1$ (T) dont la suite $\hat{f}$ transformée de Fourier est constante sur chaque classe de R; elles forment une sous-algèbre fermée $\bar{A}_R$; 2° toutes les fonctions limites dans L^1 (T) des polynomes trigonométriques $\in \bar{A}_R$; elles forment une sous-algèbre fermée $\underline{A}_R$. A-t-on nécessairement $\underline{A}_R = \bar{A}_R$?

La réponse est négative. Il existe des relations d'équivalence R *sur* Z *telles que* $\underline{A}_R \neq \bar{A}_R$.

Considérons en effet deux suites d'entiers positifs $\{m_\nu\}$ et $\{\mu_\nu\}$ ($\nu = 0, 1, \ldots$) très lacunaires dans le sens que

$$\sum_1^\infty \frac{m_1^2 + \ldots + m_{\nu-1}^2}{\log m_\nu} < \infty, \tag{1}$$

$$\mu_\nu - m_\nu^2 > 2(\mu_{\nu-1} + m_{\nu-1}^2) \qquad (\nu = 1, 2, \ldots). \tag{2}$$

Posons

$$P_\nu(t) = \sum_{m=1}^{m_\nu} (1 + \cos mt) = \sum_{j=0}^{m_\nu} \frac{1}{2^j} J_{j,\nu}(t),$$

$J_{j,\nu}$ étant la somme des exponentielles ayant le facteur 2^{-j} dans le développement de P_ν. Comme $\| P_\nu \| = 1$, la série $\sum_{\nu=0}^\infty 2^{-\nu} e^{i\mu_\nu t}(P_\nu(t) - 1)$ converge dans L^1 (T) vers une fonction f. En groupant, dans le développement de Fourier de f, les exponentielles ayant le même facteur, on trouve $\sum_{=1}^\infty 2^{-j} I_j(t)$, avec

$$\begin{aligned} I_j(t) &= \{ e^{i\mu_{j-1} t} J_{1,j-1}(t) \} + \{ \ldots + e^{i\mu_0 t} J_{j,0}(t) \} \\ &= \quad I_j^*(t) \quad + \quad I_j^{**}(t). \end{aligned}$$

On a

$$(3)\qquad \begin{cases} \| I^{*}_{\nu+1} \| \geq \| J_{1,\nu} \| \geq c \log m_\nu \qquad (c,\ \text{constante} > 0), \\ \| I^{**}_{\nu+1} \| \leq \| J_{2,\nu-1} \| + \ldots + \| J_{\nu+1,0} \| \leq m^2_{\nu-1} + \ldots + m^2_0. \end{cases}$$

donc (1) entraîne que

$$(4)\qquad \sum_0^\infty \| I^{**}_\nu \| . \| I^{*}_\nu \|^{-1} < \infty.$$

Définissons R comme la relation d'équivalence $n \sim n' \Rightarrow \hat{f}_n = \hat{f}_{n'}$; les classes d'équivalence sont les spectres des I_j, et le complémentaire de leur union par rapport à Z.

Soit g un polynome trigonométrique $\in \bar{A}_R$. Écrivons $g = \sum_1^\nu c_j I_j$, et remarquons que, d'après (2), les deux « blocs » $g - c_\nu I^{*}_\nu$ et $c_\nu I^{*}_\nu$ sont très espacés, de sorte que

$$| c_\nu | . \| I^{*}_\nu \| \leq 2 \| g \|.$$

Posons

$$g_1 = g - c_\nu I^{**}_\nu = \sum_1^{\nu-1} c_j I_j + c_\nu I^{*}_\nu,$$

et généralement

$$g_\mu = \sum_1^{\nu-\mu} c_j I_j + \sum_{\nu-\mu+1}^{\nu} c_j I^{*}_j.$$

On obtient de même

$$| c_{\nu-1} | . \| I^{*}_{\nu-1} \| \leq 2 \| g_1 \| \leq 2 \| g \| (1 + 2 \| I^{**}_\nu \| . \| I^{*}_\nu \|^{-1})$$

et généralement

$$| c_{\nu-\mu} | . \| I_{\nu-\mu} \| \leq 2 \| g_\mu \| \leq 2 C \| g \|,$$

avec

$$C = \prod_0^\infty (1 + 2 \| I^{**}_\nu \| . \| I^{*}_\nu \|^{-1}),$$

fini d'après (4). Ainsi, si des polynomes g convergeaient vers f dans L^1 (T), on aurait pour tout j,

$$2^{-j} \| I^{*}_j \| \leq 2 C \| f \|,$$

ce qui est faux d'après (1) et (3). Donc $f \notin \underline{A}_R$ et $\underline{A}_R \neq \bar{A}_R$.

C. Q. F. D.

Remarquons que $\underline{A}_R$ contient tous les éléments idempotents de $\bar{A}_R$. On peut donc ainsi énoncer le résultat obtenu.

Il existe des sous-algèbres fermées A *de* L^1 (T) *qui ne sont pas engendrées par l'ensemble de leurs idempotents.*

(*) Séance du 18 juin 1962.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Une nouvelle méthode pour calculer des alternantes au sens de Tchebychef.* Note (*) de M. **Florentino Briones**, présentée par M. Gaston Julia.

Il est bien connu [(1), (2)] que dans beaucoup de cas la meilleure approximation au sens de Tchebychef (3) d'une fonction F (x) continue et bornée parmi toutes les fonctions du type $G(x; a_0, a_1, \ldots, a_{N-1})$ sur un intervalle fermé (a, b), les a_i étant des paramètres à déterminer, accomplit la condition nécessaire et suffisante que la différence

(1) $$A_N(x) = F(x) - G(x; b_0, b_1, \ldots, b_{N-1})$$

a N + 1 extrêmes avec la même valeur absolue et signes alternés.

Nous dirons que $A_N(x)$ est une alternante d'ordre N.

1. On peut démontrer que pour toute $A_N(x)$ il existe une $A_1(x)$ telle que

(2) $$\begin{cases} A_K(x) = \sum_{m=0}^{[K/2]} c_{K,m} A_1^{K-2m}(x) E_1^{2m}, \\ c_{K,m} = (-1)^m \sum_{j=m}^{[K/2]} \binom{K}{2j}\binom{j}{m}, \end{cases}$$

où [K/2] signifie partie entière de K/2, E_1 est l'amplitude maximale de $A_1(x)$, et chaque $A_K(x)$ est une alternante d'ordre K, celle d'ordre N étant l'alternante donnée. On peut trouver les extrêmes de $A_1(x)$ dans les mêmes points de (a, b) où se trouvent les deux extrêmes de $A_N(x)$ plus proches aux points a et b.

On arrive facilement à la formule

(3) $$A_{K+s}(x) = 2A_K(x)A_s(x) - E_1^{2s}A_{K-s}(x) \qquad (s \leq K)$$

qui pour $s = 1$ nous donne la formule de récursion

(4) $$A_{K+1}(x) = 2A_K(x)A_1(x) - E_1^2 A_{K-1}(x).$$

Comme cas particulier, pour $A_N(x) = T_N(x)$, le polynome de Tchebychef de degré N, nous trouvons $A_K(x) = T_K(x)$, $E_1 = 1$, et les formules données se réduisent à celles bien connues pour ces polynomes.

2. Il est équivalent de connaître la meilleure approximation d'une fonction ou son alternante. Il est évident que si nous connaissons l'alternante d'une fonction proche de F (x), elle sera proche de l'alternante de cette fonction. Alors nous pouvons chercher cette alternante rapprochée en supposant que sa $A_K(x)$ est d'un type déterminé; par exemple

(5) $$A_1(x) = -a + bT_1(x) + aT_2(x) \qquad \text{pour} \quad \left|\frac{b}{a}\right| \geq 4,$$

(6) $$A_1(x) = aT_1(x) + bT_3(x) + cT_5(x) + \ldots + mT_{2n+1}(x).$$

Exemple 1. — Si nous cherchons la meilleure approximation avec un polynome de 5e degré pour $\cos(\pi x/4)$ dans l'intervalle $(-1, 1)$, ce que nous devons faire c'est calculer une alternante de 6e ordre de laquelle nous connaissons tous les coefficients pour $T_6(x)$, $T_8(x)$, ... jusqu'à l'infini [1], ceux d'ordre impair étant nuls, mais pas les trois premiers.

Si nous prenons comme approximation pour sa $A_2(x)$ une du type

$$-a + bT_2(x) + aT_4(x),$$

la $A_6(x)$ rapprochée sera du type

$$-10a^3 + 6a^2bT_2 + (15a^3 - 3ab^2)T_4 + (b^3 - 9a^2b)T_6 + (3ab^2 - 6a^3)T_8 + 3a^2bT_{10} + a^3T_{12}.$$

Nous calculerons a et b de telle façon que les coefficients de $T_6(x)$ et $T_8(x)$ soient égaux pour les deux $A_6(x)$, et nous trouvons que la $A_6(x)$ approchée est

$$-5.10^{-11}T_2 - 2{,}7576.10^{-8}T_4 - 9{,}964959.10^{-6}T_6 + 2{,}7576.10^{-8}T_8 - 2{,}5.10^{-11}T_{10}$$

et ainsi la meilleure approximation approchée sera

$$0{,}99999\,00349\,34 - 0{,}30824\,51037\,86x^2 + 0{,}01537\,18151\,04x^4$$

qui est pratiquement parfaite pour dix décimales [2].

Que la précision obtenue dans l'exemple précédent dépende fortement de la rapidité de convergence du développement de $\cos(\pi x/4)$ en polynomes de Tchebychef on peut le voir avec un autre exemple :

Exemple 2. — Pour le problème de Liouville de trouver la meilleure approximation de degré $N - 1$ de la fonction

$$\frac{q^2 - 1}{8q(a + x)} = \frac{1}{2} + \sum_{K=1}^{\infty} q^K T_K,$$

$$q = 2\sqrt{a(1 + a)} - 1 - 2a,$$

il est connu [3] qu'on obtient son alternante de degré N en substituant les N premiers termes du développement par

$$-\frac{q^{N+1}}{1 - q^2} T_{N-1}.$$

Pour le cas $N = 3$, $q = 0{,}2$, la solution est pourtant $-0{,}0016666\ldots T_2$.

En partant d'une $A_1(x)$ du type (5) nous trouvons comme solution approchée

$$-0{,}0000225 + 0{,}0002087\,T_1(x) - 0{,}0015797\,T_2(x).$$

On voit donc que pour un développement peu convergent il faut prendre des $A_k(x)$ compliquées si nous voulons arriver à une bonne précision, puisque dans ce cas nous pourrons égaler plus de coefficients; mais les équations à résoudre deviennent de plus en plus difficiles. On doit prendre une $A_1(x)$ pas excessivement compliquée et considérer la A_N comme une première approximation pour lui appliquer une méthode itérative.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) S. BERNSTEIN, *Leçons sur les propriétés extrémales et la meilleure approximation des fonctions analytiques d'une variable réelle*, Gauthier-Villars, Paris, 1926.

(2) G. MEINARDUS, *Ueber Tschebyschefsche Approximationen* (*Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 1962).

(3) P. L. TCHEBYCHEF, *Sur les questions de minima qui se rattachent à la représentation approximative des fonctions* (*Œuvres de P. L. Tchebychef* publiées par l'Académie impériale des Sciences, Saint-Petersbourg).

(4) M. VIONNET, *Approximation de Tchebychef d'ordre n des fonctions* $\sin x$, $(\sin x)/x$, $\cos x$ et $\exp x$ (*Chiffres*, 2, 1959).

(5) G. HORNECKER, *Évaluation approchée de la meilleure approximation polynomiale d'ordre n de* $f(x)$ *sur un segment fini* (a, b) (*Chiffres*, 1, 1958).

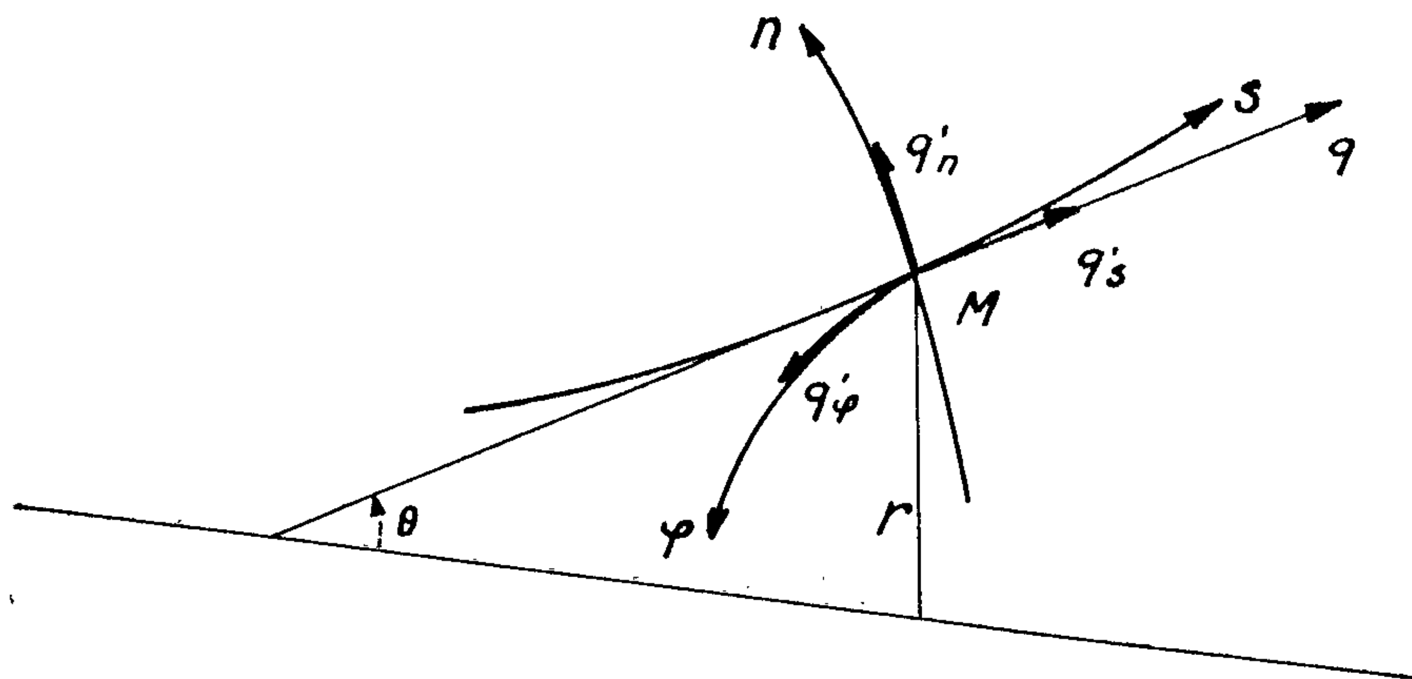
MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Équations intrinsèques des écoulements turbulents incompressibles.* Note (*) de M. **Jean-François Roy**, présentée par M. Roger Brard.

Les équations de Reynolds sont exprimées en coordonnées intrinsèques pour un écoulement de révolution; elles peuvent être mises sous une forme simple dans le cas d'un écoulement plan stationnaire.

Depuis les équations classiques de Reynolds, le principe de conservation de la quantité de mouvement envisagé d'un point de vue statistique n'a pas révélé de nouveaux éléments fondamentaux en ce qui concerne l'étude théorique des écoulements turbulents.

Or, vis-à-vis de cette étude, la nature physique du problème suggère plutôt l'emploi des coordonnées curvilignes intrinsèques des lignes de courant moyennes. D'où, peut-être, l'intérêt de transcrire les équations de Reynolds dans ces coordonnées.

On considère le cas d'un écoulement de révolution, en moyenne axisymétrique et sans rotation autour de l'axe; il peut être étudié dans un plan méridien. (s) et (n) désignent les lignes de courant et leurs trajectoires orthogonales dans ce plan; en un point considéré M situé à une distance r de l'axe, p est la pression statique, q et θ sont les coordonnées polaires de la vitesse moyenne et q'_s, q'_n, q'_φ les composantes de la fluctuation de vitesse selon les directions s et n en ce point et orthogonalement.



Le fluide est supposé incompressible et sans forces de masse; les équations intrinsèques qui expriment la conservation de la masse et celle de la quantité de mouvement de l'écoulement moyen, les moyennes effectuées étant en toute rigueur des moyennes stochastiques, s'écrivent

$$(1.1)\qquad \frac{\partial q}{\partial s} + q\frac{\partial \theta}{\partial n} + q\frac{\sin\theta}{r} = 0,$$

(1.2) $$\frac{\partial q}{\partial t}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial s}+\frac{\partial \overline{q_s'^2}}{\partial s}+\frac{\partial \overline{q_s' q_n'}}{\partial n}-2\overline{q_s' q_n'}\frac{\partial \theta}{\partial s}+(\overline{q_s'^2}-\overline{q_n'^2}-q^2)\frac{\partial \theta}{\partial n}$$
$$-\nu\left[\Delta^2 q-q\left(\left(\frac{\partial \theta}{\partial s}\right)^2+\left(\frac{\partial \theta}{\partial n}\right)^2\right)-q\frac{\sin^2\theta}{r^2}\right]$$
$$+\frac{1}{r}\left[(\overline{q_s'^2}-\overline{q_\varphi'^2}-q^2)\sin\theta+\overline{q_s' q_n'}\cos\theta\right]=0,$$

(1.3) $$q\frac{\partial \theta}{\partial t}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial n}+\frac{\partial \overline{q_s' q_n'}}{\partial s}+\frac{\partial \overline{q_n'^2}}{\partial n}+2\overline{q_s' q_n'}\frac{\partial \theta}{\partial n}+(\overline{q_s'^2}-\overline{q_n'^2}+q^2)\frac{\partial \theta}{\partial s}$$
$$-\nu\left[q\Delta^2\theta+2\left(\frac{\partial q}{\partial s}\frac{\partial \theta}{\partial s}+\frac{\partial q}{\partial n}\frac{\partial \theta}{\partial n}\right)-q\frac{\sin\theta\cos\theta}{r^2}\right]$$
$$+\frac{1}{r}\left[(\overline{q_n'^2}-\overline{q_\varphi'^2})\cos\theta+\overline{q_s' q_n'}\sin\theta\right]=0,$$

le laplacien étant

$$\Delta^2=\frac{\partial^2}{\partial s^2}+\frac{\partial^2}{\partial n^2}+\frac{\partial \theta}{\partial n}\frac{\partial}{\partial s}-\frac{\partial \theta}{\partial s}\frac{\partial}{\partial n}+\frac{1}{r}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial s}+\cos\theta\frac{\partial}{\partial n}\right).$$

Le cas particulier d'un écoulement plan, stationnaire, pour lequel le cisaillement dû à la viscosité est négligeable devant celui que produit la turbulence (cette dernière approximation étant justifiée dans le cas d'une couche limite turbulente sauf peut-être au voisinage immédiat de la paroi) s'en déduit immédiatement :

(2.1) $$\frac{\partial q}{\partial s}+q\frac{\partial \theta}{\partial n}=0,$$

(2.2) $$\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial s}+\frac{\partial \overline{q_s'^2}}{\partial s}+\frac{\partial \overline{q_s' q_n'}}{\partial n}-2\overline{q_s' q_n'}\frac{\partial \theta}{\partial s}+(\overline{q_s'^2}-\overline{q_n'^2}-q^2)\frac{\partial \theta}{\partial n}=0.$$

(2.3) $$\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial n}+\frac{\partial \overline{q_s' q_n'}}{\partial s}+\frac{\partial \overline{q_n'^2}}{\partial n}+2\overline{q_s' q_n'}\frac{\partial \theta}{\partial n}+(\overline{q_s'^2}-\overline{q_n'^2}+q^2)\frac{\partial \theta}{\partial s}=0.$$

L'introduction des quantités

$$p_d=\frac{1}{2}\rho q^2,\qquad p_t=p+\frac{1}{2}\rho(q^2+\overline{q_s'^2}+\overline{q_n'^2}),\qquad \tau=-\rho\overline{q_s' q_n'},\qquad \varepsilon=\frac{1}{2}\rho(\overline{q_s'^2}-\overline{q_n'^2})$$

permet, à l'aide des opérateurs

$$\frac{\delta}{\delta s}=\frac{\partial}{\partial s}+2\frac{\partial \theta}{\partial n},\qquad \frac{\delta}{\delta n}=\frac{\partial}{\partial n}-2\frac{\partial \theta}{\partial s}$$

de récrire le système (2) sous la forme

(3.1) $$\frac{\delta p_d}{\delta s}=0,$$

(3.2) $$\frac{\delta \tau}{\delta n}-\frac{\delta \varepsilon}{\delta s}=\frac{\partial p_t}{\partial s},$$

(3.3) $$\frac{\delta \tau}{\delta s}+\frac{\delta \varepsilon}{\delta n}+\frac{\delta p_d}{\delta n}=\frac{\partial p_t}{\partial n}.$$

Le regroupement des variables effectué conduit à une simplification intéressante de la forme des équations où, en particulier, le nombre des inconnues est réduit d'une unité.

D'autre part, il fait intervenir des termes qui ont un sens physique précis puisque les courbures $\partial\theta/\partial s$ et $\partial\theta/\partial n$ caractérisent géométriquement la forme de l'écoulement moyen dont p_d et p_t représentent les pressions dynamique et totale tandis que τ représente le cisaillement et ε est une conséquence de l'anisotropie de la turbulence.

Les termes $\partial/\partial s$ et $\partial/\partial n$ appliqués à la pression dynamique sont le produit de la divergence et du rotationnel de la vitesse moyenne par la quantité de mouvement.

Différentes conséquences ont pu être déduites de ces résultats du point de vue théorique et expérimental [1] et feront l'objet de Notes ultérieures.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) J.-F. Roy, *Contribution à l'étude du décollement de la couche limite turbulente* (*Thèse de 3e cycle*, I. M. S. T., Marseille, 1960).

(*Bassin d'essais des Carènes, Paris.*)

HYDRAULIQUE. — *Cheminées d'équilibre : résultats topologiques d'un asservissement non classique.* Note (*) de M. **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude de l'asservissement classique $(H+Z)\,Q = \text{Cte}$ montre pertinemment que la stabilité du système hydraulique est assurée moyennant des sections de cheminées supérieures à celle de Thoma. Or, il est établi depuis longtemps que des installations fonctionnent d'une manière stable avec des sections inférieures à celle de Thoma. Il n'y a aucune contradiction : le type d'asservissement, plus ou moins complexe, est différent. Nous exposons succintement, dans ce qui suit, les résultats du système où l'on asservit à demeurer constant le produit du débit de la conduite forcée par la hauteur d'eau $(H+Z-\lambda Q^2)$, λ étant un paramètre de charge que nous avons précédemment défini [1]; cette hauteur d'eau pourrait être l'indication d'un tube de Pitot placé à l'extrémité inférieure de la conduite forcée. La méthode mathématique permettant l'étude de ce système, essentiellement non linéaire, est basée sur les principes de l'analyse topologique qualitative, qui par ailleurs sont très utilisés pour ce genre de problèmes, dans le domaine hydraulique, par l'École Russe actuelle [2].

En utilisant les notations classiques [1], les équations sont les suivantes :

$$fW = FV + Q,$$
$$\frac{L\,dW}{g\,dt} + Z + PW^2 = 0,$$
$$Q(H + Z - \lambda Q^2) = K.$$

En posant $x = W$ et $y = Q$, on obtient le système dynamique suivant comportant une courbe frontière au sens de T. Vogel [3] :

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \frac{dt}{T} \left\{ \begin{aligned} X &= -F(K - 2\lambda y^3)(Px^2y + \lambda y^3 - Hy + K), \\ Y &= -\frac{L}{g}\,y^3(fx - y), \\ T &= \frac{FL}{g}\,y(K - 2\lambda y^3). \end{aligned} \right.$$

La discussion topologique fait apparaître les résultats suivants (*fig.* 1) :

— le système est fortement non linéaire et comporte une courbe frontière qui se décompose suivant les deux droites : $y = 0$ et $y = (K/2\lambda)^{1/3}$;

— il existe deux points singuliers A et B, séparés par la frontière, qui peuvent donner lieu à des positions d'équilibre stable;

— la stabilité est déterminée par le signe de l'expression suivante :

$$(K - 2\lambda y^3)\left[2PF(K - 2\lambda y^3) - \frac{L}{g}f^2x\right].$$

La discussion de cette stabilité dépend des valeurs de K :

1° *Si* K *est faible* (les points A, M, N sont distincts), la condition de stabilité s'écrit :

$$F > \frac{Lf^2 x}{2gPT^*} \qquad \text{en posant} \quad T^* = K - 2\lambda y^3.$$

En A, cette condition est toujours vérifiée : le système est donc *stable quelle que soit la section* F. Mais la non-linéarité limite la validité de ce résultat à une zone déterminée du plan W, Q comme on peut le voir sur la figure 2.

En B, le système est stable si F est supérieur à une certaine section critique :

$$F_c = \frac{Lf^2 x}{2gPT^*},$$

les valeurs de x et T^* étant prises ici au point B.

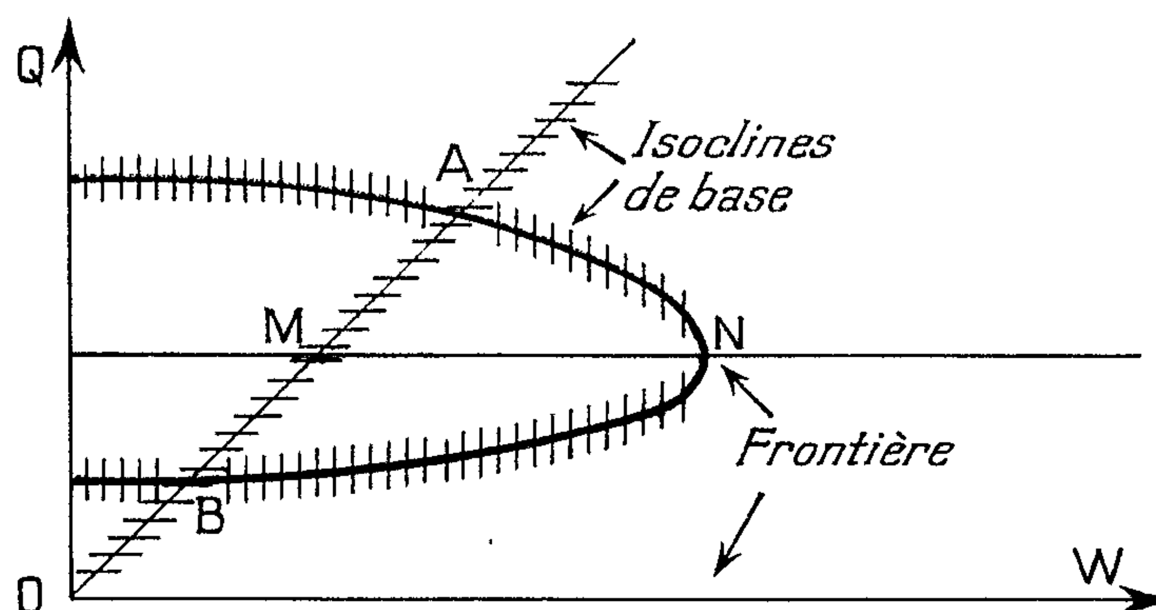


Fig. 1.

Le système est alors *bistable*, comme on peut le voir sur l'exemple de la figure 2 où les deux points A et B sont des foyers attractifs. Mais la non-linéarité limite là encore cette validité à une zone donnée du plan W, Q.

En définitive, pour ce premier cas le résultat fondamental est le suivant : pour K faible, le système est monostable, quelle que soit F, et en particulier si F est inférieure à F_c, — et bistable si F est supérieure à F_c. Il existe une zone du plan W, Q pour laquelle le système est stable quelle que soit la valeur de F.

2° $K_{c1} < K < K_{c2}$: En désignant par K_{c1} la valeur de K pour laquelle les trois points A, M, N sont confondus, et par K_{c2} la valeur de K pour laquelle les deux points A, B sont confondus, on observe dans ce deuxième cas les résultats suivants :

— le point A est toujours un col, donc instable.

— le point B est un foyer stable si $F > F_c$.

3° $K > K_{c2}$: Il n'y a plus de point singulier réel et le système est toujours instable quelle que soit la valeur de F.

Ainsi, partant d'un système hydraulique éminemment stable en régime libre, ce type d'asservissement apparaît comme étant le moins perturbateur du point de vue de la stabilité : la section de la cheminée peut être fortement

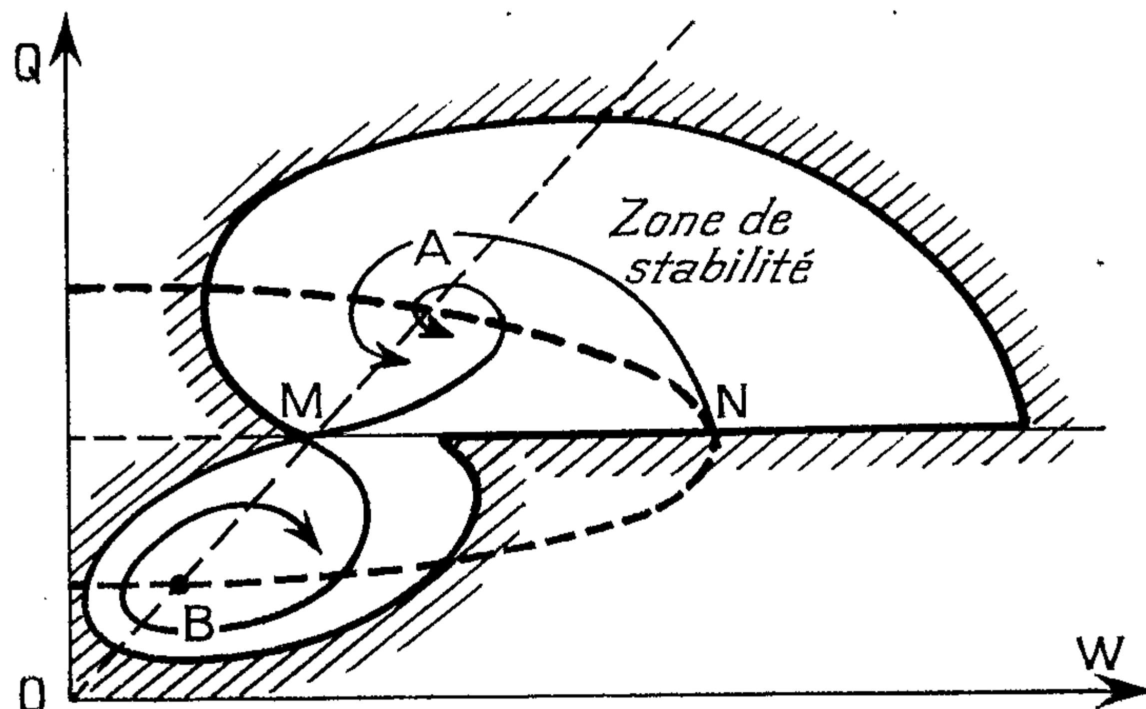


Fig. 2.

diminuée au prix d'une légère perte sur la puissance d'utilisation. De plus, ce nouveau type d'asservissement permet de réaliser un oscillateur à deux positions d'équilibre dans certains cas. C'est là un résultat qui était connu avec les oscillateurs électroniques du genre basculeurs. La porte est ainsi ouverte à d'éventuelles analogies dans ce domaine non linéaire.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) L. Sideriadès, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2466.

(2) G. B. Aronovitch, L. N. Belustina, N. A. Kartvelishvili et Y. K. Liumbitsev, *Symposium on non linear vibrations*, Kiev, septembre 1961.

(3) T. Vogel, *Ann. Telecommunic. Fr.*, 6, nº 7, juillet 1951, p. 182-190.

HYDRAULIQUE. — *Étude de l'écoulement non permanent de l'eau dans un sol non saturé.* Note (*) de M. **Mladen Boreli**, transmise par M. Henri Villat.

On considère un écoulement unidimensionnel en milieu poreux dans la direction Ox, incliné d'un angle $\theta = \text{Cte}$ par rapport à la verticale orientée vers les haut. Le domaine de saturation en eau est tel qu'on peut admettre la continuité de deux phases fluides : l'eau et l'air (ou généralement un liquide mouillant et un gaz non mouillant). La pression de l'air est supposée constante. Notations : P, porosité totale du sol; g, gravité; γ, poids spécifique de l'eau; ν, sa viscosité cinématique; h, charge.; $s(x, t)$, saturation en eau du sol; $K(s)$, coefficient de perméabilité de Darcy; k, perméabilité géométrique (dimension cm^2) du sol; $k_1(s)$, perméabilité relative; $\varphi(s) = \gamma P_c(s)$, $P_c(s)$ étant la pression capillaire; $K(s)$ et $\varphi(s)$ sont des fonctions connues, déterminées expérimentalement pour chaque type du sol.

Les équations de base du phénomène sont :

— l'équation de Darcy généralisée [1]

$$q = -K(s)\frac{\partial h}{\partial x} \tag{1}$$

où

$$K(s) = \frac{gk\,k_1(s)}{\nu}, \qquad h = \frac{p}{\gamma} + x\cos\theta = \varphi(s) + x\cos\theta;$$

— et l'équation de continuité

$$\frac{\partial q}{\partial x} = -p\frac{\partial s}{\partial t}. \tag{2}$$

Le système précédent, non linéaire, est du type parabolique. Lorsque $K(s)$ et $\varphi(s)$ sont quelconques, le calcul des solutions correspondant à des cas pratiques, ne peut être effectué, à notre connaissance, qu'au moyen des méthodes numériques. Dans ce cas général, indiquons une formule évidente, qui peut être utile dans les applications

$$\Delta x = \frac{\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)_{\text{moy}}}{\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_{\text{moy}}}\frac{1}{p}\Delta t \tag{3}$$

qui donne le déplacement au bout du temps Δt d'un profil $s = \text{Cte}$, à l'époque t.

Toutefois, si s varie dans de faibles limites, on peut admettre que $\varphi(s) = a - b\,s$, $K(s) = A + B\,s$; a, b, A, B étant des constantes positives. Dans ce cas, en éliminant q entre (1) et (2), on obtient

$$b\frac{\partial\left(S\frac{\partial S}{\partial x}\right)}{\partial x} + B\cos\theta\frac{\partial S}{\partial x} = p\frac{\partial S}{\partial t}, \tag{4}$$

$$K(s) = S = A + Bs.$$

Cette équation peut s'intégrer si $s(x, 0) = s_1$, $s(0, t) = s_2$; s_1 et s_2 étant des constantes.

Si en outre $\theta = 90°$, les équations du problème s'identifient à celles d'un problème de filtration traité dans (2), (p. 561-566). L'intégrale est de la forme

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} u(\eta) = 1 + l u_1 + l^2 u_2 + l^3 u_3 + \ldots, \\ u = \dfrac{S}{S_1}, \quad l = \dfrac{S_2 - S_1}{S_1}, \quad \eta = \dfrac{x}{\zeta \sqrt{t}}, \quad \zeta = \sqrt{\dfrac{b S_1}{p}}. \end{array} \right.$$

Les fonctions u_i ($i = 1, 2, 3$) sont tabulées dans (2).

Si θ est quelconque, on peut remplacer, dans les hypothèses soumises, le premier terme de (4) par $b S_m \, \partial^2 S/\partial x^2$ où S_m est la valeur moyenne de S, supposée constante. L'équation linéarisée obtenue de cette manière s'intègre au moyen d'une transformation de Laplace. La solution s'explicite sous la forme

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} S = S_1 + \dfrac{S_2 - S_1}{2} e^{-\frac{\beta x}{\alpha}} \left[e^{\frac{|\beta| x}{\alpha}} \operatorname{Erfc} V + e^{-\frac{|\beta| x}{\alpha}} \operatorname{Erfc} W \right], \\ V = \dfrac{x}{2\sqrt{\alpha t}} + \dfrac{|\beta| \sqrt{t}}{\sqrt{\alpha}}, \quad W = \dfrac{x}{2\sqrt{\alpha t}} - \dfrac{|\beta| \sqrt{t}}{\sqrt{\alpha}}, \\ \alpha = \dfrac{b S_m}{p}, \quad \beta = \dfrac{B \cos \theta}{2p}, \quad S = A + Bs. \end{array} \right.$$

Dans le cas de drainage ($S_2 < S_1$), il est possible, moyennant certaines hypothèses, d'étendre tous les résultats au cas où s_1 dépasse la limite de saturation assurant la continuité de l'air. Cela permet de suivre dans le temps la variation du débit drainé d'un milieu complètement saturé en eau (donc la variation de la « porosité effective » dans le temps). Une autre application de nos conclusions concerne la détermination de la perméabilité relative au moyen des plaques à succion ou des chambres de compression.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) A. SCHEIDEGGER, *The physics of flow trough porous media*, University of Toronto, press, 1957.

(2) P. POLOUBARINOVA-KOTCHINA, *Théorie des mouvements des eaux souterraines* (en russe), Moscou, 1952, édition d'État.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides de Grenoble.*)

ASTROPHYSIQUE. — *L'élimination de la luminescence atmosphérique dans la photométrie photoélectrique de la lumière zodiacale.* Note (*) de M. **René Dumont**, transmise par M. Jean Dufay.

Exposé d'une méthode d'observation et de réduction permettant de retrancher l'intensité du spectre continu terrestre dans la région 5 200 Å, en s'appuyant sur la corrélation entre l'intensité de ce dernier et celle de la raie verte. Premiers résultats.

Toutes les mesures photométriques de la lumière zodiacale, y compris les mesures en haute altitude, sont entachées d'une très importante cause d'erreur, qui est la superposition de la luminescence atmosphérique nocturne, dont la variabilité d'un point à l'autre du ciel et d'un instant à l'autre est un grand obstacle à l'obtention des lignes isophotes réelles de la lumière extraterrestre.

Le choix du domaine spectral 4 900-5 500 Å, dans lequel les émissions atmosphériques sous forme de raies et de bandes sont relativement faibles, semble être imposé à la plupart des observateurs [(1), (2), (3)]. Cependant, le spectre continu du ciel nocturne dans cette région, mis en évidence par Barbier, Dufay et Williams (4) perturbe à lui seul de façon importante les isophotes zodiacales recherchées.

Nous avons élaboré et utilisé une méthode de réduction qui élimine la composante atmosphérique du continu 5 200 Å; elle est fondée sur la corrélation, étudiée par Barbier [(5), (6)], entre l'intensité du ciel nocturne dans cette région et celle de la raie verte [O I] 5 577 Å. Si $I_1^{(O,N)}$ désigne l'intensité de l'émission continue atmosphérique, dépouillée de l'influence de la basse atmosphère ainsi que de l'obliquité de la couche émettrice, et exprimée en étoiles de 10e magnitude visuelle par degré carré, et si $Q_{5577}^{(O,N)}$ est au même instant et au même point du ciel l'intensité de la raie verte exprimée en Rayleighs pour une colonne verticale de 1 cm² de section, les mesures de Barbier mettent en évidence une corrélation très étroite de la forme

$$I_1^{(O,N)} = \mu Q_{5577}^{(O,N)\,\nu}.$$

Dans le courant d'une nuit, ces variations sont d'amplitude suffisamment limitée pour qu'on puisse admettre une relation linéaire

$$I_1^{(O,N)} = \alpha Q_{5577}^{(O,N)} + \beta,$$

les coefficients α et β pouvant varier légèrement et devant être déterminés chaque nuit.

Il est possible d'en déduire une expression de l'intensité de la lumière extraterrestre en un point quelconque du ciel, dégagée des émissions,

absorptions et diffusions dues à l'atmosphère, et ne comprenant plus que la lumière zodiacale, le fond des étoiles non résolues (faible avec un télescope) et la lumière galactique. Cette expression est la suivante :

$$L_{ext} = e^{\tau'_1 \text{ séc } z}\left[I - L_{ext\,diff}(z) - \alpha \frac{\Phi_1(z)}{\Phi_2(z)} (Q_{5577} - \beta \Phi_1(z) \text{ séc } \theta \right],$$

avec

τ'_1, profondeur optique de l'atmosphère au zénith pour la longueur d'onde moyenne du filtre vert utilisé, et due à la diffusion Rayleigh et à l'absorption par la bande de Chappuis de l'ozone;

z, distance zénithale d'observation (ne dépassant pas 75°);

I, déviation obtenue à travers le premier filtre (vers 5 200 Å) exprimée (comme L_{ext} elle-même) en étoiles de 10e magnitude visuelle par degré carré;

$L_{ext\,diff}(z)$, intensité (exprimée en étoiles) de la lumière extraterrestre provenant de l'ensemble du ciel, et diffusée le long du rayon visuel par la basse atmosphère [terme relativement faible devant I, et qui peut être estimé sans erreur importante d'après les formules données par Barbier dans (7); on peut admettre en première approximation que la source est uniforme, et le terme ne dépend alors que de z];

$\Phi_1(z)$, rapport de l'intensité du continu atmosphérique affecté de l'absorption de la diffusion à son intensité réelle, dégagée de l'ozone et de la basse atmosphère. Ce rapport peut être exprimé et tabulé en fonction de z, pour une altitude d'observation donnée, toujours d'après les expressions de la lumière diffusée établies dans (7);

$\Phi_2(z)$, fonction de z analogue à $\Phi_1(z)$, mais tabulée pour $\lambda = 5\,577$ Å au lieu de la longueur d'onde du premier filtre;

Q_{5577}, déviation à travers le second filtre, centré sur la raie verte, exprimée en Rayleighs ou 10^6 quanta par colonne de 1 cm^2 de section;

θ, obliquité du rayon visuel par rapport à la verticale lorsqu'il traverse la couche émettant la raie verte et le spectre continu atmosphérique; on admet 100 km pour altitude de cette couche [(8), (9)].

Le coefficient α peut être tiré de plusieurs mesures sur le pôle, L_{ext} et β étant considérés comme inconnus. Il faut pour cela que la raie verte change suffisamment d'intensité dans le courant de la nuit.

Le coefficient β peut être déterminé, une fois α connu, en observant plusieurs fois dans la nuit un même point du ciel à des hauteurs aussi différentes que possible; chaque observation fournit une équation du premier degré à deux inconnues (L_{ext} et β); le système peut être résolu graphiquement.

Cette méthode de photométrie de la lumière zodiacale a commencé à être utilisée au télescope de 60 cm de l'Observatoire de Haute-Provence en

octobre 1961, et des isophotes du cône du matin et de la région antisolaire ont été obtenues. Voici quelques intensités trouvées :

Au pôle de l'écliptique : 86 étoiles de 10e magnitude visuelle par degré carré.

Au pôle : 100 étoiles.

Sur l'écliptique, au point anti-solaire		:	200 étoiles ;
»	à 165° du Soleil	:	166 étoiles
»	à 70° »		327 »
»	à 57° »		462 »
»	à 43° »		770 »

Notre méthode permet de s'affranchir des irrégularités et des variations de la luminescence atmosphérique, ce qui est primordial pour attaquer avec quelque chance de succès le problème des positions exactes des axes des cônes et du centre du gegenschein. De plus elle donne des intensités absolues; elle permettra de comparer des intensités à différentes époques du cycle solaire et de mettre en évidence, si elles existent, les variations intrinsèques qui ont parfois été annoncées (10).

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) F. E. ROACH, H. B. PETTIT, E. TANDBERG-HANSSEN et D. N. DAVIS, *Astrophys. J.*, 119, 1954, p. 253.

(2) F. E. ROACH et M. H. REES, dans *The Airglow and the Auroræ*, Pergamon Press, London, 1955, p. 142.

(3) N. B. DIVARI et A. S. ASAAD, *Soviet Astr.*, 3, 1959, p. 832.

(4) D. BARBIER, J. DUFAY et D. WILLIAMS, *Ann. Astrophys.*, 14, 1951, p. 399.

(5) D. BARBIER, dans *The Airglow ans the Auroræ*, Pergamon Press, London, 1955, p. 38.

(6) D. BARBIER et J. GLAUME, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 56.

(7) D. BARBIER, *Ann. Géophys.*, 1, 1944, p. 144.

(8) R. TOUSEY, *Ann. Géophys.*, 14, 1958, p. 186.

(9) D. M. PACKER, *Ann. Géophys.*, 17, 1961, p. 67.

(10) D. BARBIER, dans *Les particules solides dans les astres*, Mém. in-8°, Soc. Roy. Sc. Liège, 4e série, 15, p. 55.

(Observatoires de Bordeaux et de Haute-Provence.)

RELATIVITÉ. — *Le problème des solutions stationnaires partout régulières en Relativité générale.* Note (*) de MM. **Achille Papapetrou** et **Hansjuergen Treder**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré qu'il n'y a pas de solutions statiques partout régulières même quand on ne pose pas *a priori* la condition de Lichnerowicz :

$$g_{44} > 0 \quad \text{dans tout l'espace.}$$

Nous discuterons maintenant le problème analogue pour les champs stationnaires.

Considérons d'abord le cas d'un champ stationnaire, pour lequel la multiplicité λ de l'équation $g_{44} = 0$ satisfait à $\lambda > 1$ [2]. Il sera commode d'utiliser, pour le moment, un système de coordonnées tel que l'équation de l'hypersurface S_0, sur laquelle $g_{44} = 0$, prenne la forme simple $\zeta(x^i) \equiv x^1 = 0$, $x^1 > 0$ correspondant à l'extérieur de S_0. On aura alors

$$(1) \qquad g_{44}(x^i) \equiv \{\zeta(x^i)\}^\lambda = (x^1)^\lambda.$$

L'équation de champ $\mathfrak{R}_{44} = 0$ a, dans le cas d'un champ stationnaire, la forme suivante :

$$(2) \qquad 2\mathfrak{R}_{44} \equiv \mathfrak{g}^{ik} g_{44,ik} - \frac{1}{2}\mathfrak{g}^{il} g^{km} (g_{4i,k} - g_{4k,i})(g_{4l,m} - g_{4m,l}) + \mathfrak{g}^{ik}_{.k} g_{44,i}$$
$$+ \sqrt{g}(g^{i4} g_{44,i})^2 + 2\mathfrak{g}^{il} g^{4m}(g_{4l,m} - g_{4m,l}) g_{44,i} - \mathfrak{g}^{44} g^{ik} g_{44,i} g_{44,k} = 0.$$

Cherchons les conséquences de cette équation dans une région de l'espace située très près et en dehors de S_0. Les valeurs de x^1 étant alors très petites (et positives), les deux premiers termes de (2) contiennent respectivement les facteurs $(x^1)^{\lambda-2}$ et $(x^1)^0$, tandis que tous les autres ont des facteurs $(x^1)^\rho$ avec $\rho \geqq \lambda - 1$. Il en résulte que la somme des deux premiers termes doit être proportionnelle à $(x^1)^\alpha$ avec $\alpha \geqq \lambda - 1$. D'autre part, en dehors de S_0, la matrice g^{ik} est définie négative. Ceci entraîne que chacun des deux premiers termes de (2) est défini négatif et, par conséquent, doit être séparément proportionnel à $(x^1)^\alpha$. On aura donc

$$(3) \qquad g^{11} \sim (x^1)^\beta \quad \text{avec} \quad \beta \geqq 1$$

et S_0 sera une surface caractéristique.

On peut d'ailleurs montrer que, dans (3), la valeur $\beta = 1$ n'est pas possible. En effet, une surface caractéristique ne peut contenir qu'une direction isotrope, celle de la normale à la surface. Or, dans le cas de S_0, cette direction est, en raison de l'équation $g_{44} = 0$, donnée par $l^\alpha = \delta^\alpha_4$. Il en résulte que

$$(4) \qquad g^{\alpha\beta} \zeta_{,\beta} \sim \delta^\alpha_4 \quad \text{sur } S_0.$$

Mais, d'après (1), $\zeta_{,\beta} = \delta^1_\beta$ et, par conséquent, $g^{\alpha 1} \sim \delta^\alpha_1$ sur S_0, c'est-à-dire

$$(4a)\qquad g^{11} \sim (x^1)^{\beta'} \quad \text{avec} \quad \beta' \geqq 1 \quad \text{dans le voisinage de } S_0.$$

D'autre part, on a

$$(5)\qquad \det g^{ik} = g^{11}(g^{22}g^{33} - (g^{23})^2) + g^{12}(g^{23}g^{31} - g^{12}g^{33}) + g^{13}(g^{12}g^{23} - g^{13}g^{22}) = g_{44}\cdot\det g_{\mu\nu};$$

$$(6)\qquad \det g^{\mu\nu} = -(g^{14})^2(g^{22}g^{33} - (g^{23})^2) \quad \text{sur } S_0.$$

En remarquant que det $g^{\mu\nu}$ est $\neq 0$ partout, on déduit de (6) que

$$g^{22}g^{33} - (g^{23})^2 \neq 0 \quad \text{sur } S_0,$$

ce qui entraîne, compte tenu de (5), que la valeur $\beta = 1$ n'est pas possible dans (3). Dans un système de coordonnées quelconques, ce résultat prend la forme

$$(7)\qquad g^{ik}\zeta_{,i}\zeta_{,k} \sim \zeta^\beta \quad \text{avec} \quad \beta > 1.$$

Considérons maintenant l'équation de champ

$$(8)\qquad \frac{2\mathfrak{R}_{44}}{g_{44}} = \left(\frac{\mathfrak{g}^{ik}g_{44,i}}{g_{44}}\right)_{,k} - \frac{1}{2}g_{44}\mathfrak{g}^{ik}g^{lm}H_{il}H_{km} = 0,$$

$$H_{il} = \left(\frac{g_{4i}}{g_{44}}\right)_{,l} - \left(\frac{g_{4l}}{g_{44}}\right)_{,i},$$

déduite de (2) et valable dans le domaine extérieur à S_0. Soit S_{0+} une surface voisine de S_0, déterminée par l'équation $g_{44} = \varepsilon$, ε étant un nombre positif petit, et S_∞ une surface à l'infini. Utilisons des coordonnées x^i devenant cartésiennes à l'infini et intégrons la relation (8) sur la région de l'espace comprise entre S_{0+} et S_∞. En transformant la première intégrale à l'aide du théorème de Gauss nous trouvons

$$(9)\qquad \int_{S_\infty} \frac{\mathfrak{g}^{ik}g_{44,i}}{g_{44}} n_k\, dS + \int_{S_{0+}} \frac{\mathfrak{g}^{ik}g_{44,i}}{g_{44}} n_k\, dS - \frac{1}{2}\int_V g_{44}\mathfrak{g}^{ik}g^{lm}H_{il}H_{km}\, dv = 0.$$

La première de ces intégrales est égale à $-E$ (E énergie totale du champp). Pour l'évaluation de la seconde intégrale on remarquera que

$$n_k = -\zeta_{,k}\left\{\sum_s (\zeta_{,s})^2\right\}^{-\frac{1}{2}}.$$

On trouve alors, compte tenu de (7), que cette intégrale tend vers zéro quand $S_{0+} \to S_0$. Enfin, l'intégrand du dernier terme de (9) étant défini positif, ce terme est négatif. La relation (9) pourrait donc être satisfaite — et l'on pourrait avoir $\lambda > 1$ — seulement si $E < 0$.

Nous arriverons à une conclusion supplémentaire en utilisant l'équation de champ

$$(10)\qquad 2\mathfrak{R}^4_4 = \{\mathfrak{g}^{4m}g^{ik}(g_{4m,i} - g_{4i,m}) + (\mathfrak{g}^{44}g^{ik} - \mathfrak{g}^{4i}g^{4k})g_{44,i}\}_{,k} = 0.$$

Nous supposons ici que $\lambda \geq 1$ et que S_0 est une surface caractéristique :

$$g^{ik}\zeta_{,l} = 0 \quad \text{sur } S_0. \tag{11}$$

En intégrant la relation (10) entre S_{0+} et S_∞ nous trouvons :

$$\int_{S_\infty} \{ \mathfrak{g}^{4m} g^{ik}(g_{4m,l} - g_{4l,m}) + (\mathfrak{g}^{44} g^{ik} - \mathfrak{g}^{4l} g^{4k}) g_{44,l} \} n_k \, dS + \int_{S_{0+}} \{\ldots\} n_k \, dS = 0. \tag{12}$$

La troisième intégrale sur S_∞ est égale à $-$ E, tandis que les trois autres s'annulent, parce que g_{4i} s'annule au moins comme $1/r^2$ pour $r \to \infty$. Les trois premières intégrales sur S_{0+} tendent vers zéro quand $S_{0+} \to S_0$ à cause de (11). La dernière s'annule aussi pour $\lambda > 1$; mais pour $\lambda = 1$ elle prend la forme

$$-\int_{S_{0+}} \mathfrak{g}^{4m}\zeta_{,m} \cdot g^{4l} n_l \, dS = +\int_{S_{0+}} \sqrt{g}\,(g^{4m}\zeta_{,m})^2 \left\{ \sum_s (\zeta_{,s})^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} dS, \tag{13}$$

étant, par conséquent, > 0 dans ce cas. En combinant ces résultats avec celui déduit de (9) on voit que le cas $\lambda > 1$ est impossible. On a donc le théorème : Si une solution stationnaire possède une surface S_0 déterminée par l'équation $g_{44} = 0$, cette équation aura nécessairement la multiplicité $\lambda = 1$; la surface S_0 ne peut être caractéristique que si l'énergie totale du champ est $E > 0$.

Pour une solution stationnaire partout régulière on a, d'après le théorème d'Einstein et Pauli, $E = 0$. En combinant cette remarque avec le dernier des résultats déduits de (12) et (13) on voit que, si une solution stationnaire partout régulière existe, elle aura une surface S_0 qui ne sera pas caractéristique. Il est très probable qu'une telle solution n'existe pas. Mais il semble impossible de le montrer en utilisant seulement les équations de champ $\mathfrak{R}_{44} = 0$ et $\mathfrak{R}_4^4 = 0$.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4254.

(2) Pour les définitions détaillées de λ et de S_0, cf. *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4254.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul du coefficient du deuxième degré et du terme de Yukawa dans le produit normal pour le modèle de Nambu.* Note (*) de M. **Raoelina Andriambololona**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous considérons le modèle de Nambu (1). Nous écrivons l'hamiltonien H de Nambu dans l'espace des impulsions sous la forme $H = \sum_{\vec{p}} H(\vec{p})$, où $H(\vec{p}) = H_0(\vec{p}) + H_I(\vec{p})$, $H_0(\vec{p})$ est l'hamiltonien libre du système nucléon-antinucléon, et $H_I(\vec{p})$ représente l'interaction nucléon-antinucléon.

Notations. — Nous désignerons par $b_r(\vec{p})$ et $b_r^+(\vec{p})$ l'annihilateur et le créateur d'un nucléon de spin r et d'impulsion $\vec{p}$, par $d_r(\vec{p})$ et $d_r^+(\vec{p})$ l'annihilateur et le créateur d'un antinucléon d'impulsion $\vec{p}$ et de spin r. Les matrices de Dirac sont telles que $\{\gamma_\mu, \gamma_\nu\} = 2 g_{\mu\nu}$, où $g_{00} = +1$, $g_{ii} = -1$, Le produit normal d'opérateurs est défini comme le produit d'opérateurs dont les créateurs sont à gauche des annihilateurs. Le degré d'un terme est le nombre d'opérateurs dans ce terme arrangé en produit normal.

Calculs. — Dans notre métrique, H s'écrit

$$H = \int \bar{\psi}(-i\gamma^i \partial_i + m)\psi \, d^3\vec{x} - g_0 \int \{(\bar{\psi}\psi)^2 + (\bar{\psi}\gamma_5\bar{\psi})^2\} \, d^3\vec{x},$$

où g_0 est la constante de couplage de dimension $[M]^{-2}$. Dans cet hamiltonien, nous mettons le développement de $\psi(x)$ et nous cherchons à le mettre sous la forme

$$\begin{aligned} H(\vec{p}) = {} & H_0(p) + f^{r,s}(\vec{p}) \{\text{termes du 2}^{\text{e}} \text{ degré}\} \\ & + g' \sum \frac{1}{k^2 + \mu^2} \{ b^+(\vec{p}_1) b^+_{\vec{p}_2} b_{p'_1} b_{p'_2} + d^+_{\vec{p}_1} d^+_{\vec{p}_2} d_{\vec{p}'_1} d_{\vec{p}'_2} - b^+_{\vec{p}_1} d^+_{\vec{p}_2} b_{p'_1} d_{p'_2} \} \\ & + \{\text{termes quadratiques en } (b, b^+, d, d^+)\}. \end{aligned}$$

Cette forme d'hamiltonien a été considérée par MM. Bacry et Mandelbrojt pour l'étude du phénomène N — $\overline{\text{N}}$ (2). La troisième parenthèse correspond à l'interaction de Yukawa entre N — N, N — $\overline{\text{N}}$, $\overline{\text{N}}$ — $\overline{\text{N}}$, et fait intervenir la masse μ du méson. Le calcul donne

$$f(p) = 2 g_0 \frac{m^2}{E(p)} \left[\frac{V}{m} + 2\chi \frac{\vec{\sigma}.\vec{p}}{E} \right],$$

où $V = \int d^3\vec{p}$ et $\chi = \int d^3\vec{p}/E(p)$, $\vec{\sigma}$ étant les matrices de Pauli; cette relation montre qu'on couple les spins parallèles si l'on néglige les termes en $\vec{\sigma}.\vec{p}/E$. Il faut aussi faire une coupure pour les intégrales.

On trouve que le terme de Yukawa est proportionnel à

$$\sqrt{\frac{1}{E_1 E_2 E_3 E_4} \frac{E_1+m}{2E_1} \frac{E_2+m}{2E_2} \frac{E_3+m}{2E_3} \frac{E_4+m}{2E_4}}, \quad \text{où} \quad E_i = \sqrt{p_i^2+m^2}.$$

Ceci montre que la masse du méson dans l'approximation non relativiste est proportionnelle à celle du fermion dont on est parti, donc elle est nulle pour $m = 0$. On retrouve ainsi le résultat de Nambu qui est la conséquence de l'invariance de jauge par γ_5 de son modèle.

L'expression $f(\vec{p})$ est une matrice 2×2 dans l'espace de spin. Si l'on tient compte du spin isotopique, $f(\vec{p})$ sera alors le produit tensoriel de deux matrices dont l'une opère dans l'espace de spin et l'autre dans l'isoespace.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) Nambu, *Proceeding of* 1960 *International Conference of Rochester*, p. 858.

(2) Bacry et Mandelbrojt, *Séminaire de Physique théorique à la Faculté des Sciences de Marseille*, 1962 (à paraître dans *Il Nuovo Cimento*).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le second principe de la Thermodynamique et la stabilité asymptotique au sens de Liapounov.* Note (*) de M. **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que si l'on définit une entropie pour un système dynamique certain, celui-ci doit posséder, en vertu du second principe de la Thermodynamique, des familles de trajectoires asymptotiquement stables dans leur ensemble.

Dans une Note précédente [1], nous avons été amenés, M. Andrade e Silva et moi-même, à insister sur l'analogie qui existe entre l'évolution irréversible d'un système thermodynamique et celle d'un système mécanique possédant des états d'équilibre ou de mouvement asymptotiquement stables. Je voudrais préciser et justifier cette idée en cherchant quelques propriétés que doit posséder un système dynamique certain si l'on suppose que son évolution satisfait au second principe de la Thermodynamique.

Soit donc, dans un espace de phase Σ_n, un système dynamique général

$$\frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{1}$$

et supposons qu'on ait su définir pour chacun de ses états mécaniques (donc en chaque point de Σ_n) une valeur de l'entropie. Celle-ci sera donc une fonction univoque, que je supposerai en outre continûment dérivable

$$S = S(x_1, x_2, \ldots, x_n), \tag{2}$$

La dérivée temporelle au cours du mouvement s'écrira

$$\dot{S} = \frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^{n} X_i \frac{\partial S}{\partial x_i} \tag{3}$$

et l'on aura toujours $\dot{S} \geqq 0$ en vertu du principe de Carnot. Un état d'équilibre d'entropie S_0 du système (1) comprendra l'*ensemble des solutions de* (1), qui se trouvent sur une surface Σ_m d'équation $S(x_1, x_2, \ldots, x_n) = S_0$ (on a, bien sûr, $\dot{S} = 0$ sur Σ_m). S'il se trouvait que $S(x_1, x_2, \ldots, x_n) \equiv S_0$, la surface Σ_m s'identifierait à l'espace Σ_n tout entier et (1) serait toujours en équilibre thermodynamique. Si $S \not\equiv S_0$, la surface Σ_m aura $n - 1$ dimensions au plus et sera définie par des équations

$$F_k(x_1, x_2, \ldots, x_n) = C_k \qquad (k = 1, 2, \ldots, n - m), \tag{4}$$

où les C_k sont des constantes.

Choisissons m autres fonctions $F_j(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ $(j = n - m + 1, \ldots, n)$ telles que nous puissions faire le changement de variables

$$y_i = F_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{5}$$

et écrire le système (1) sous la forme

$$\frac{dy_i}{dt} = Y(y_1, y_2, \ldots, y_n) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{6}$$

L'équilibre thermodynamique Σ_m sera défini par

$$y_k = C_k \qquad (k = 1, 2, \ldots, n - m)$$

et $y_{n-m+1}, \ldots, y_n$ seront les coordonnées courantes sur Σ_m. Nous aurons par hypothèse pour tous les mouvements de (6) sur Σ_m l'intégrale première

$$S(C_1, C_2, \ldots, C_{n-m}, y_{n-m+1}, \ldots, y_n) = S_0. \tag{7}$$

Supposons maintenant que l'équilibre thermodynamique que nous considérons soit *stable*, alors dans tout état voisin, l'entropie sera moindre que S_0 et croissante. Il faut donc que dans Σ_n existe un domaine Δ contenant la surface Σ_m et tel que dans tout Δ (hors de Σ_m) on ait

$$S < S_0, \qquad \dot{S} > 0. \tag{8}$$

Ajoutons à cela deux hypothèses :

1° D'après (7) et la continuité de S, si $y_k \to C_k$ ($k = 1, 2, \ldots, n - m$) $S \to S_0$. Nous supposerons en plus, que cette limite est atteinte *uniformément* par rapport à $y_{n-m+1}, \ldots, y_n$.

2° Renforçons (8) en supposant qu'il existe dans Δ deux fonctions W_1, W_2 de $y_1, y_2, \ldots, y_{n-m}$ qui sont nulles sur Σ_m, *strictement positives* en dehors et telles que

$$S_0 - S \geq W_1, \qquad \dot{S} \geq W_2. \tag{9}$$

On voit aussitôt que la fonction $V = S - S_0$ généralise la fonction de Liapounov à laquelle elle se réduit si Σ_m se réduit à un point ou une ligne.

En reprenant un raisonnement classique ([2]), on montrerait sans peine que *sous les hypothèses faites, un voisinage* ε *de* Σ_m *étant donné, on peut toujours trouver un voisinage* $\eta(\varepsilon)$ *tel que si un point* $y_i(t)$ *se meut d'après* (6) [*ou* (1)], *il ne sort jamais de* ε *pourvu qu'il se trouve un instant dans* $\eta(\varepsilon)$. *De plus,* $y_k \to C_k$ ($k = 1, 2, \ldots, n - m$). *Autrement dit, la surface* Σ_m *est asymptotiquement stable.*

Faisons maintenant quelques remarques :

1° Si l'ensemble des mouvements qui engendrent Σ_m constitue un équilibre thermodynamique, aucun phénomène irréversible ne saurait s'y dérouler. En particulier, aucun sous-ensemble de mouvements sur Σ_m ne saurait tendre vers un ensemble limite. Il en sera ainsi (Σ_n étant supposé borné) si les surfaces Σ_m sont engendrées par les mouvements centraux de Birkhoff ([3]).

2° Ceci étant supposé, aucun mouvement sur Σ_m ne sera absolument stable, c'est l'ensemble qui le sera. Si le point y_i décrit l'un de ces mouvements et si une perturbation le fait sortir de Σ_m, il reviendra sur la surface

mais *pas sur le même mouvement* (du moins en général). Si des fluctuations troublent le système, le point y_i restera au voisinage de Σ_m, mais les trajectoires seront mêlées. L'expérience atteindra facilement $y_1, y_2, \ldots, y_{n-m}$, alors que sur $y_{n-m+1}, \ldots, y_n$ elle ne trouvera en général que des *moyennes.*

3° Si l'on échange deux mouvements de Σ_m réversiblement et sans flux de chaleur, l'entropie restera constante, on ne sortira donc pas de Σ_m et les relations (4) seront conservées. Il s'ensuit que les $y_1, y_2, \ldots, y_{n-m}$, dont nous venons de voir que ce sont les variables que l'expérience pourra facilement mesurer, sont les *invariants adiabatiques* des états d'équilibre.

4° L'ensemble des équilibres Σ_m est de mesure nulle dans Σ_n et comme presque tous les mouvements tendent vers les surfaces Σ_m, le système (1) ne saurait posséder d'*invariant intégral.* En particulier, il est *non hamiltonien.* Ceci est en accord avec un résultat bien connu de Poincaré sur la stabilité à la Poisson (4), en vertu duquel, ainsi que l'a signalé Zermelo, aucun processus thermodynamique irréversible ne saurait se trouver dans la Dynamique de Hamilton. Mais ce résultat apparaît ici sous une forme différente : en effet, Zermelo le tire d'une propriété générale des systèmes hamiltoniens, alors qu'on le retrouve à partir d'une étude des systèmes dynamiques généraux qui obéissent au principe de Carnot.

5° En revanche, la Dynamique qui règne sur Σ_m peut être hamiltonienne ou au moins posséder un invariant intégral.

Toutes les circonstances que je cite ici sont illustrées par un modèle dynamique précédemment étudié [(5), § 1], où les variables J_k (invariants adiabatiques) correspondent aux variables générales $y_1, y_2, \ldots, y_{n-m}$ et les w_k aux $y_{n-m+1}, \ldots, y_n$.

6° Observons enfin que pour un système dynamique général possédant des états d'équilibre Σ_m asymptotiquement stables, on peut définir en général une fonction V et donc, en principe, une entropie. De plus, si deux systèmes indépendants ont des équilibres asymptotiques Σ_1 et Σ_2 et des fonctions de Liapounov V_1 et V_2, le système résultant aura l'équilibre stable $\Sigma_1 \times \Sigma_2$ et la fonction de Liapounov $V = V_1 + V_2$. *La fonction de Liapounov est additive comme l'entropie.*

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) J. Andrade e Silva et G. Lochak, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4260.

(2) S. Lefschetz, *Differential equations : geometric theory*, Interscience Publishers, New-York, 1957.

(3) G. D. Birkhoff, *Dynamical systems*, American mathematical Society, New-York, 1927.

(4) H. Poincaré, *Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, III, Dover, New-York, 1957.

(5) J. Andrade e Silva, F. Fer, Ph. Leruste et G. Lochak, *Cahiers de Physique*, 16, 1962, p. 1.

(*Institut Henri Poincaré, Paris* et *Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay.*)

MAGNÉTISME. — *Théorie de la résonance paramagnétique en présence d'un champ radiofréquence modulé en amplitude.* Note de MM. **André Bassompierre** et **Jacques Pescia**, présentée par M. Louis de Broglie.

Hervé et Pescia [(1), (2), (3)] ont observé la résonance paramagnétique électronique par un procédé original : le cristal paramagnétique est soumis d'une part à un champ magnétique H_0 dirigé suivant Oz et d'autre part à un champ hyperfréquence H_1 perpendiculaire à ce champ et dont l'amplitude est modulée à une fréquence $\Omega/2\pi\,[H_1 = (a + b \sin \Omega t) \sin \omega t]$. Au voisinage de l'échantillon ainsi irradié on place une bobine axée sur Oz qui recueille un signal de résonance. L'amplitude $\mathcal{S}$ de ce signal est égale à la composante de Fourier à la fréquence Ω de $\partial M_z/\partial t$, où M_z est la composante de l'aimantation suivant Oz. Ces expériences ont pour but la mesure du temps de relaxation spin-réseau T_1 en évitant la mesure absolue de l'amplitude du champ radiofréquence, difficile à cette fréquence très élevée (10 000 MHz).

Nous avons cherché à rendre compte de ces expériences en calculant $\mathcal{S}$ en fonction de Ω. En faisant coïncider les courbes théoriques avec les courbes expérimentales on peut ainsi trouver la valeur de T_1.

Pour calculer l'aimantation nous devons déterminer la matrice densité ρ, $\left[M_z = \gamma \,\mathrm{Tr}\left(\sum_n \rho\, I_{zn}\right)\right]$, où I est le spin et γ le facteur gyromagnétique. Nous avons évalué ρ en étendant la théorie de Wangsness et Bloch (4). Soient $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ l'hamiltonien de spin contenant le couplage spin-spin[$\mathcal{H}_1$ est le terme dû à la radiofréquence, $\mathcal{H}_R$ l'énergie du réseau (phonons); $\mathcal{H}_{RS}$ l'énergie de couplage spin-réseau créé par le couplage spin-orbite]. Nous supposerons que la largeur de raie est due à l'interaction spin-spin et que celle-ci est équivalente à un champ local. Cette dernière hypothèse est suffisante pour notre théorie si $T_2 < T_1$ (la fréquence Ω reste inférieure à T_2^{-1}). Elle équivaut à supposer qu'il existe une distribution aléatoire d'hamiltoniens de spin permettant de justifier la largeur de raie observée. Soit A la matrice déduite de ρ par une double transformation canonique.

$$\text{(1)} \qquad A = e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} e^{\frac{i\mathcal{H}_R t}{\hbar}} \rho\, e^{-\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}} e^{-\frac{i\mathcal{H}_R t}{\hbar}}.$$

Supposons que le spin soit égal à 1/2. La théorie serait analogue pour un spin plus élevé.

La théorie de Wangsness et Bloch permet de former l'équation de Boltzmann déterminant l'évolution de A. Posons $x = A_{++}$ et $z = A_{+-} - \overline{A}_{+-}$.

A température ordinaire, cette équation est de la forme

$$(2)\qquad \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = \dfrac{i}{2}\gamma(a+b\sin\Omega t)\,z + 2\Gamma(1-2x), \\ \dfrac{dz}{dt} = -\,i\gamma\,(a+b\sin\Omega t)\,(1-2z) - 2\Gamma z, \end{cases}$$

Γ est défini par la relation

$$(3)\qquad \Gamma = \pi\sum_{s,s'}\int \eta_{s'}(f)\,\mathrm{P}(f)\,\eta_{s'}(f-\omega) \times (+, f, s\,|\,\mathcal{H}_{\mathrm{RS}}\,|\,-, f-\omega, s')(-, f-\omega, s'\,|\,\mathcal{H}_{\mathrm{RS}}\,|\,+, f, s)\,df,$$

f, s déterminent l'état du réseau, $\eta_s(f)$ est la densité d'état et $\mathrm{P}(f)$ la distribution de Boltzmann. Cette relation montre que 2Γ est égal à T_1^{-1}. Les autres termes de A se déduisent de x et z puisque la trace de A est égale à 1 et que la matrice est hermitienne.

Nous avons résolu les équations (2) par une méthode de perturbation. Posons $x = x_0 + u$, $z = z_0 + v$ dans (2). Soient x_0 et z_0 les solutions de (2) pour $b = 0$. x_0 et z_0 sont de la forme suivante :

$$(4)\qquad \begin{cases} x_0 = \dfrac{1}{2} + p_+\,e^{-\alpha_+ t} + p_-\,e^{-\alpha_- t}, \qquad z_0 = q_+\,e^{-\alpha_+ t} + q_-\,e^{-\alpha_- t}; \\ \alpha_\pm = 3\Gamma \pm \sqrt{\Gamma^2 - \gamma^2 a^2}, \qquad q_\pm = \mp\dfrac{2i}{\gamma a}\left(\Gamma \mp \sqrt{\Gamma^2-\gamma^2 a^2}\right)p_\pm. \end{cases}$$

Les constantes p_+ et p_- peuvent être obtenues à l'aide des conditions initiales de A pour $t = 0$. Connaissant x_0 et z_0 nous pouvons résoudre l'équation (2) en négligeant bu et bv. L'analyse de Fourier de la solution montre que la composante $\mathrm{X}(\Omega)$ de x à la fréquence Ω est ainsi :

$$(5)\qquad \mathrm{X}(\Omega) = \frac{1}{2\pi}\left[p_+\frac{\Omega}{\alpha_+(\alpha_+ + 2i\Omega)}\,\frac{\gamma^2 ab + \dfrac{b}{a}\left(\Gamma - \sqrt{\Gamma^2-\gamma^2a^2}\right)(i\Omega + 2\Gamma)}{(i\Omega + 4\Gamma)(i\Omega + 2\Gamma) + \gamma^2 a^2} + p_-\frac{\Omega}{\alpha_-(\alpha_- + 2i\Omega)}\,\frac{\gamma^2 ab + \dfrac{b}{a}\left(\Gamma + \sqrt{\Gamma^2-\gamma^2a^2}\right)(i\Omega + 2\Gamma)}{(i\Omega + 4\Gamma)(i\Omega + 2\Gamma) + \gamma^2 a^2}\right].$$

Cette expression de $\mathrm{X}(\Omega)$ permet de déterminer $\mathfrak{S}$ qui est la composante de Fourier de $\partial\mathrm{M}_z/\partial t$ à la fréquence Ω :

$$(6)\qquad \mathfrak{S}(\Omega) = \mathrm{N}\mu\Omega\,|\,\mathrm{X}(\Omega)\,|,$$

où N est le nombre de spins dans le cristal, μ le moment magnétique efficace. Lorsque la puissance radiofréquence est assez faible pour que $\gamma a \ll \Gamma$, $\mathfrak{S}(\Omega)$ prend la forme suivante, d'après (5) :

$$(7)\qquad \mathfrak{S}(\Omega) \sim \frac{\mathrm{N}}{2\pi}\,\mu p_+\,\frac{\gamma^2 ab}{8\Gamma^2}\,\frac{\Omega}{|4\Gamma + i\Omega|}$$

[en supposant qu'initialement, pour $t = 0$, la matrice densité est diagonale, ce qui conduit à $p_{-} \sim - (\gamma^2 a^2 p_{+}/4\Gamma^2)$]. On voit ainsi qu'il apparaît dans $\mathcal{S}(\Omega)$ un palier pour $\Omega > 4\Gamma$. Ceci est en accord avec l'expérience.

(1) HERVÉ et PESCIA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 665.
(2) HERVÉ et PESCIA, *Colloque Ampère*, Leipzig, 1961.
(3) PESCIA, *Bulletin Ampère*, 1960.
(4) WANGSNESS et BLOCH, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 728.

(*Laboratoire d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Complément à l'étude de la réaction magnétique d'induit dans les machines à courant continu.* Note (*) de MM. **Émile Pillet** et **Martial Sylvestre-Baron**, transmise par M. Louis Néel.

La commutation d'un rotor à collecteur entraîne une répartition non uniforme de la densité de courant sous les balais. Il en résulte un décalage fictif de ces derniers et une réaction magnétique correspondante.

En dehors de certains moteurs de traction, les machines à courant continu se présentent de plus en plus comme des organes intermédiaires dans une chaîne asservie. L'étude des chutes de tension en charge reste donc un problème d'actualité et les théories classiques doivent être reprises.

En particulier, une machine dont les balais sont correctement calés et qui n'est pas saturée, ne devrait pas présenter de réaction magnétique, ce qui est contraire à l'expérience.

Matériel expérimental. — La loi de variation de l'induction radiale le long de l'entrefer, à vide ou en charge, est relevée par l'intermédiaire d'un fil fin tendu sur le rotor le long d'une génératrice. Les variations de la force électromotrice dans ce fil, observées à l'oscilloscope, sont affines de celles de l'induction.

On constate que l'hystérésis des cornes polaires joue un rôle important et qu'ainsi, même à excitation nulle, une machine ne peut pas être considérée comme « linéaire ».

Pourtant, l'influence de l'hystérésis ne suffit pas pour tout expliquer et nous avons dû reprendre la notion de calage des balais.

La méthode classique de Vérin revient à rechercher la position d'inductance mutuelle nulle entre l'inducteur et l'induit.

En modifiant légèrement cette méthode par l'adjonction d'une source extérieure et d'une résistance en série, nous avons constaté que la position de calage optimal variait avec l'intensité débitée. D'autre part, nous avons constaté que la position ainsi obtenue variait aussi avec le sens de rotation.

Nous avons donc pensé que la commutation sous les balais entraînait un décalage fictif dans le sens de rotation, décalage croissant avec la charge et pouvant atteindre près de la moitié de la largeur des balais.

Pour vérifier cette assertion, nous avons étudié sommairement la commutation dans la machine considérée, en remplaçant un balai par un système de trois balais très minces, isolés les uns des autres, et dont on mesurait les courants particuliers. La concordance numérique a été très satisfaisante.

Dans une machine sans pôle de commutation, l'axe électrique d'un balai est en retard sur l'axe géométrique à faible charge, il est au contraire très en avance à forte charge. De ce fait, le décalage fictif au cours de la charge peut dépasser la moitié de la largeur d'un balai.

Ainsi, en charge normale, pour une position donnée de la couronne porte-balais, tout se passe comme si le calage variait avec la charge entraînant une réaction longitudinale dont l'importance est d'autant plus grande que la machine est moins saturée.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(*Laboratoire d'Électrotechnique de l'Institut Polytechnique de Grenoble.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude du rassissement de la mie de pain par spectroscopie hertzienne. Caractérisation de l'état rassis.* Note (*) de MM. **Robert Charbonnière** et **André Guilbot**, présentée par M. Jacques Duclaux.

De l'étude comparative des propriétés diélectriques des mies fraîche et rassise, dans les états anhydre et hydraté, on conclut que le processus du rassissement implique une réorganisation de la structure du réseau des chaînes macromoléculaires d'amidon consécutive à la formation de liaisons pontales interoxhydriles par l'intermédiaire de molécules d'eau.

La permittivité complexe de la mie de pain fraîche et rassise est déterminée pour les états anhydre et hydraté dans le domaine de fréquences 50 Hz-50 MHz et pour plusieurs températures comprises entre -76 et $+30^\circ C$, compatibles avec l'intégrité physicochimique des produits.

La préparation de la mie fraîche a déjà été indiquée ([1]). Son rassissement est obtenu en la maintenant, avec son humidité initiale, à une température de $+1^\circ C$ pendant 8 jours, en évitant les contaminations par microorganismes. L'état anhydre résulte de la cryodéshydratation des échantillons et l'état hydraté de la sorption de 11 % d'eau par les produits secs. A titre comparatif, l'amidon de blé partiellement gélifié ([1]), non rétrogradé et rétrogradé, a été examiné à l'état anhydre dans des conditions identiques.

Chacun des produits considérés présente une absorption diélectrique caractérisée, dans l'intervalle de fréquences exploré, par un unique maximum dont la fréquence (f_c) et la hauteur (ε''_{max}) s'élèvent quand la température croît. L'absorption est donc du type relaxation [([2]), ([3])] et la représentation de Cole et Cole ([4]) montre que la forme de la courbe d'absorption résulte d'une distribution de temps de relaxation, centrée sur la valeur $\tau_0 = 1/2\,\pi\, f_c$, ce qui est habituel pour les solides et témoigne vraisemblablement de l'action de l'environnement des dipôles sur les barrières de potentiel s'opposant à leur mobilité.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions montré que l'absorption présentée par les produits frais ou non rétrogradé anhydres est imputable aux oxhydriles situés en 2, 3 et 6 sur l'anneau pyranique des unités glucose; la même conclusion est applicable aux produits rassis ou rétrogradé anhydres dont l'absorption diélectrique est en tous points semblable à la précédente. Pour les produits réhydratés frais et rassis, les oxhydriles de l'eau participent également à l'absorption, comme dans le cas de l'amidon natif hydraté [([6]), ([7])]. Dans tous les cas, l'absorption pourrait donc résulter, conformément à la théorie de Fröhlich ([8]), de transitions rotationnelles

des dipôles OH d'une position d'équilibre à une autre, par dessus une barrière de potentiel dont la valeur moyenne (H) est alors donnée par la relation

$$f_c = A e^{-\frac{H}{kT}},$$

f_c, fréquence du maximum d'absorption à la température T;
A, facteur de fréquence.

De plus, la même théorie prévoit que, dans un système polycristallin, le maximum d'absorption doit varier avec la température suivant la relation (⁹)

$$\varepsilon''_{max} \alpha \frac{1}{kT} e^{-\frac{V}{kT}} \qquad \text{(approximation valable pour } V \gg kT\text{)};$$

V représentant la différence moyenne d'énergie entre deux positions d'équilibre d'un dipôle. Si les fonctions $\log f_c = \varphi(1/T)$ et $\log(\varepsilon''_{max} T) = \varphi(1/T)$ sont linéaires, ce qui se vérifie pour les cas considérés ici, les grandeurs A, H et V sont indépendantes de la température et aisément calculables. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

		A.	H (kcal/mole).	V.	ε''_{max} à 20°C.
État anhydre :					
Amidon natif		$8,0.10^{13}$	10,08	1,40	0,304
Amidon partiellement gélifié	frais	5,2 »	10,11	1,50	0,380
	rassis	8,0 »	10,27	1,53	0,360
Mie de pain	fraîche	7,5 »	10,24	1,51	0,296
	rassise	6,5 »	10,06	1,51	0,300
État réhydraté à 11 %/poids sec :					
Mie de pain	fraîche	$8,8.10^{17}$	14,51	1,26	0,960
	rassise	8,7 »	14,51	1,26	0,824

Pour les produits anhydres, les résultats relatifs aux états frais et rassis ne présentent pas entre eux de différences susceptibles d'être retenues, même en ce qui concerne ε''_{max} dont la valeur peut varier de quelques pour-cent, comme l'ont montré plusieurs séries d'expériences, en raison des difficultés de confection des échantillons.

Au contraire, *pour l'état réhydraté*, les résultats montrent que le rassissement de la mie de pain se manifeste par un abaissement très notable de la valeur du maximum d'absorption, ce qui témoigne d'une diminution du nombre des dipôles mobiles puisque simultanément les valeurs de H et V demeurent constantes, mais différentes de celles relatives à l'état anhydre.

Ainsi, bien que la différence entre produits frais et rassis soit macroscopiquement observable à l'état anhydre, la présence de l'eau est, du point de vue diélectrique, nécessaire à sa manifestation. Les résultats alors obtenus pour l'état réhydraté sont tout à fait compatibles avec l'hypothèse d'une réorganisation de la structure du réseau des chaînes macromo-

léculaires de l'amidon au cours du rassissement, faisant intervenir les molécules d'eau ([10]) et provoquant l'empêchement de rotation d'un certain nombre d'oxhydriles, ce qui correspondrait finalement à une augmentation de la cristallinité du système, conformément aux indications obtenues par diffraction des rayons X.

Dans ces conditions, on peut estimer que tout procédé évitant une liaison directe, ou par l'intermédiaire de l'eau, entre les oxhydriles des chaînes devrait empêcher le rassissement du pain.

(*) Séance du 13 juin 1962.

([1]) P. ABADIE, R. CHARBONNIÈRE, P. GIRARD et A. GUILBOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 503.

([2]) H. FRÖHLICH, *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, 1949, p. 102, 103.

([3]) J. S. DRYDEN et H. K. WELSH, *Austral. J. Sc. Res.*, A, 4, 1951, p. 624.

([4]) K. S. COLE et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 341-351.

([5]) *Loc. cit.* ([2]), p. 98.

([6]) P. ABADIE, R. CHARBONNIÈRE, A. GIDEL, P. GIRARD et A. GUILBOT, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, C 46-C 52.

([7]) A. GUILBOT, R. CHARBONNIÈRE, P. ABADIE et P. GIRARD, *Die Stärke*, 12, 1960, p. 327-332.

([8]) *Loc. cit.* ([2]), p. 78-81.

([9]) *Loc. cit.* ([2]), p. 53-61 et 132.

([10]) A. GUILBOT, R. CHARBONNIÈRE et R. DRAPRON, *Die Stärke*, 13, 1961, p. 204-207.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne
et Laboratoire de Biochimie
et Physico-Chimie des Céréales, C.E.R.D.I.A.,
Le Noyer-Lambert, Massy, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Examen optique et détermination de la microdureté de monocristaux de grenat d'yttrium et de magnétoplombite.* Note (*) de MM. **Robert Courtel**, **Helmy Makram** et Mlle **Geneviève Pigeat**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

La préparation simultanée de monocristaux ayant la structure grenat de formule générale 5 Fe_2O_3, 3 M_2O_3 (où M désigne l'yttrium ou un ion des terres rares), et de monocristaux de structure hexagonale (magnétoplombite), a été décrite notamment par Nielsen (1). Cette méthode consiste à mettre en fusion un mélange d'oxydes de fer et d'yttrium dans un fondant PbO dans les proportions suivantes, données en pourcentage moléculaire : 52,5 PbO ; 44 Fe_2O_3 ; 3,5 Y_2O_3.

Le creuset contenant le mélange est placé dans le four chauffé à 1340°C, on maintient cette température pendant 4 à 5 h, puis on effectue une baisse rapide de la température à un nouveau palier (1280°C) qu'on maintient pendant 48 h, le refroidissement s'effectue à une vitesse de 1 à 3° par heure jusqu'à 900°C ; le creuset est alors retiré du four.

L'un de nous a eu l'occasion de décrire récemment la préparation de monocristaux de magnétoplombite en utilisant l'oxyde de thallium au lieu de l'oxyde d'yttrium (2). Rappelons que dans cette méthode nous avons utilisé un mélange d'oxyde de plomb et de fluorure de plomb, le mélange global ayant comme composition, exprimée en pourcentage moléculaire : 26 PbO ; 34 Pb F_2 ; 25 Fe_2O_3 ; 15 Tl_2O_3. Ce mélange a été porté à 1000°C seulement, et cette température a été maintenue pendant 4 h, puis abaissée à 900°C avec une vitesse de refroidissement de 3° par heure.

Nous avons examiné quelques échantillons de magnétoplombite obtenus tant par cette méthode que par la méthode de Nielsen (1), ainsi que des échantillons de grenat obtenus par la méthode qui a été rappelée plus haut.

L'examen optique des états de surface des magnétoplombites et grenats d'yttrium s'est effectué de diverses manières.

Les faces clivées de magnétoplombites (plan [0001]) présentent un bon facteur de réflexion. Le contrôle de leur état de surface s'effectue à l'aide d'un microscope interférentiel dérivé du montage de Michelson (*fig.* 1). Les hauteurs de gradins observés sont en général de l'ordre de 1/10 de micron, mais leur espacement est variable avec la plage considérée de l'échantillon.

L'observation directe des grenats d'yttrium s'effectue en lumière réfléchie à l'aide du dispositif à contraste interférentiel (système Nomarski) (3), qui reproduit en relief les irrégularités de la surface objet (*fig.* 2). Des échantillons étudiés présentent des figures de corrosion hexagonales provoquées, sans doute, par une attaque chimique au cours de leur préparation.

Il semble que le processus de cristallisation superficielle se soit superposé à l'attaque.

La mesure de la dureté de ces échantillons a été tentée à l'aide de microduromètres de plusieurs types. L'emploi du pénétrateur Vickers provoque des fissures ou des éclatements sur tous les échantillons même à faible

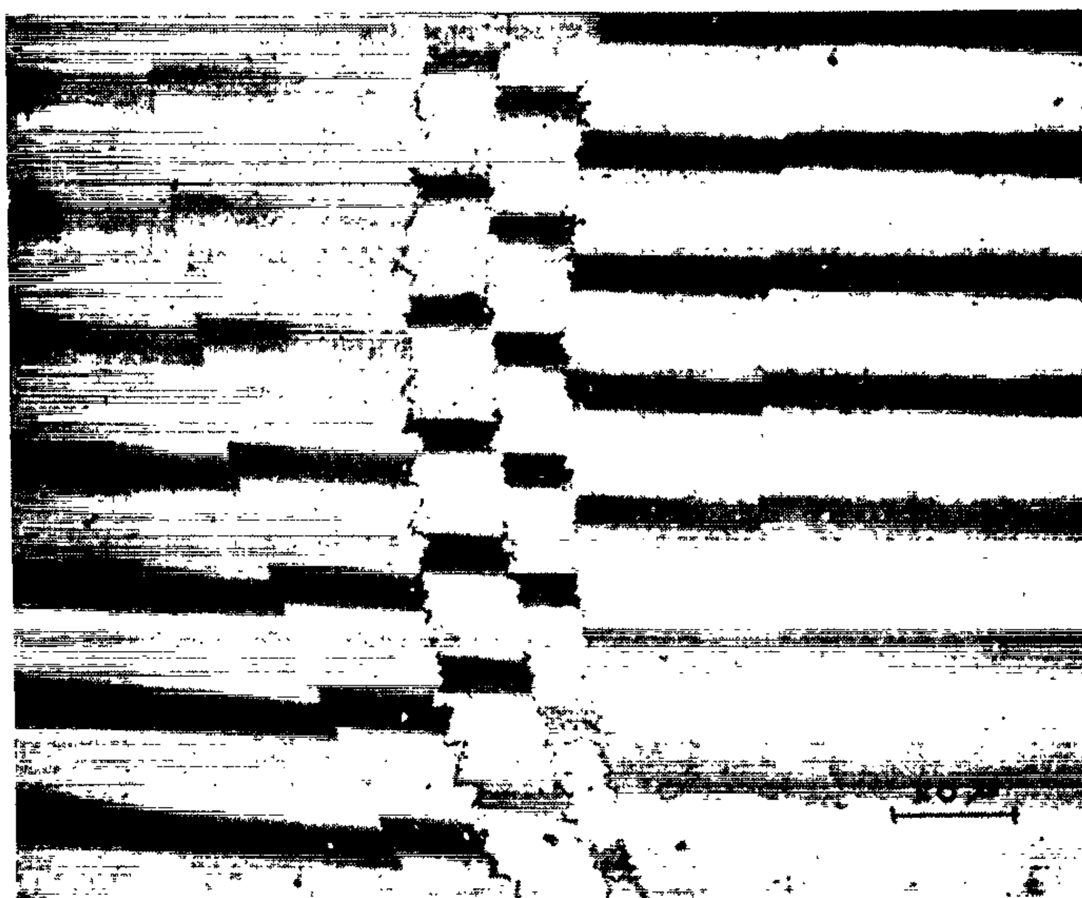


Fig. 1.

charge (15 g); le pénétrateur Knoop présente en partie le même inconvénient. Il y a lieu de préférer l'emploi du diamant biconique Grodzinski ([4])



Fig. 2.

qui ne provoque pas de microfracture visible (même sous une charge de 90 g dans le cas de la magnétoplombite).

Les résultats assez dispersés obtenus avec les pénétrateurs Vickers et Knoop, correspondent à une valeur moyenne commune voisine de

1500 kg/mm² pour le grenat et 1100 kg/mm² pour la magnétoplombite sous 25 g, l'emploi du pénétrateur Grodzinski indique une dureté de 1200 kg/mm², sous cette même charge, pour la magnétoplombite.

A titre d'indication, signalons que l'échantillon de magnétoplombite, ayant fait l'objet de ces mesures, avait un point de Curie de 360°C.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(¹) NIELSEN, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 1958, p. 202-207.

(²) MAKRAM et KRISHNAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3340.

(³) NOMARSKI, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristall.*, 77, 1954, p. 840-868.

(⁴) GRODZINSKI, *Testing Indentation and abrasive hardness of hard materials* (*Industrial diamond review*, septembre 1956, décembre 1956, janvier 1957).

(*Centre Technique d'Analyse des Surfaces de Frottement*, C. N. R. S.,
Bellevue, Seine-et-Oise,
Laboratoire de Magnétisme et de Physique du solide, C. N. R. S.,
Bellevue, Seine-et-Oise
et *Laboratoire de Microscopie*
de l'Institut d'Optique théorique et appliquée, Paris.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'influence de sels sur la largeur de la raie* NH *des spectres de résonance magnétique nucléaire de l'aniline et de la phénylhydrazine.* Note (*) de Mme **Claude Giessner-Prettre** et M. **Jacques Chauveau**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude, par résonance magnétique nucléaire, de la raie NH de l'aniline et de la phénylhydrazine montre que la raie NH est large pour les corps purs et, plus encore, dans les solutions complexantes; par addition de sels de ces amines aux solutions, on assiste à un affinement remarquable de cette raie, les sels catalysant les phénomènes d'échange.

Divers auteurs ont déjà étudié en résonance magnétique nucléaire le problème de la largeur ou de la forme des raies, soit en fonction du pK de la solution ([1]), soit en présence d'impuretés affinant ([2]) ou élargissant [([3]), ([4]), ([5])] les raies. De façon analogue nous avons examiné la largeur de la raie NH de l'aniline et de la phénylhydrazine en présence de sels de ces amines (Trüb-Taüber, 25 MHz, largeur des raies mesurées en hertz à mi-hauteur).

La raie NH de l'aniline et de la phénylhydrazine (dans les corps purs) est élargie par l'influence du moment quadrupolaire de l'azote ([6]). Toutefois, par suite des échanges entre les protons des groupements NH, la raie NH est moins large que dans le cas des amides. Ces phénomènes d'échanges expliquent la présence d'une seule raie pour les trois hydrogènes fixés sur deux azotes différents dans le cas de la phénylhydrazine.

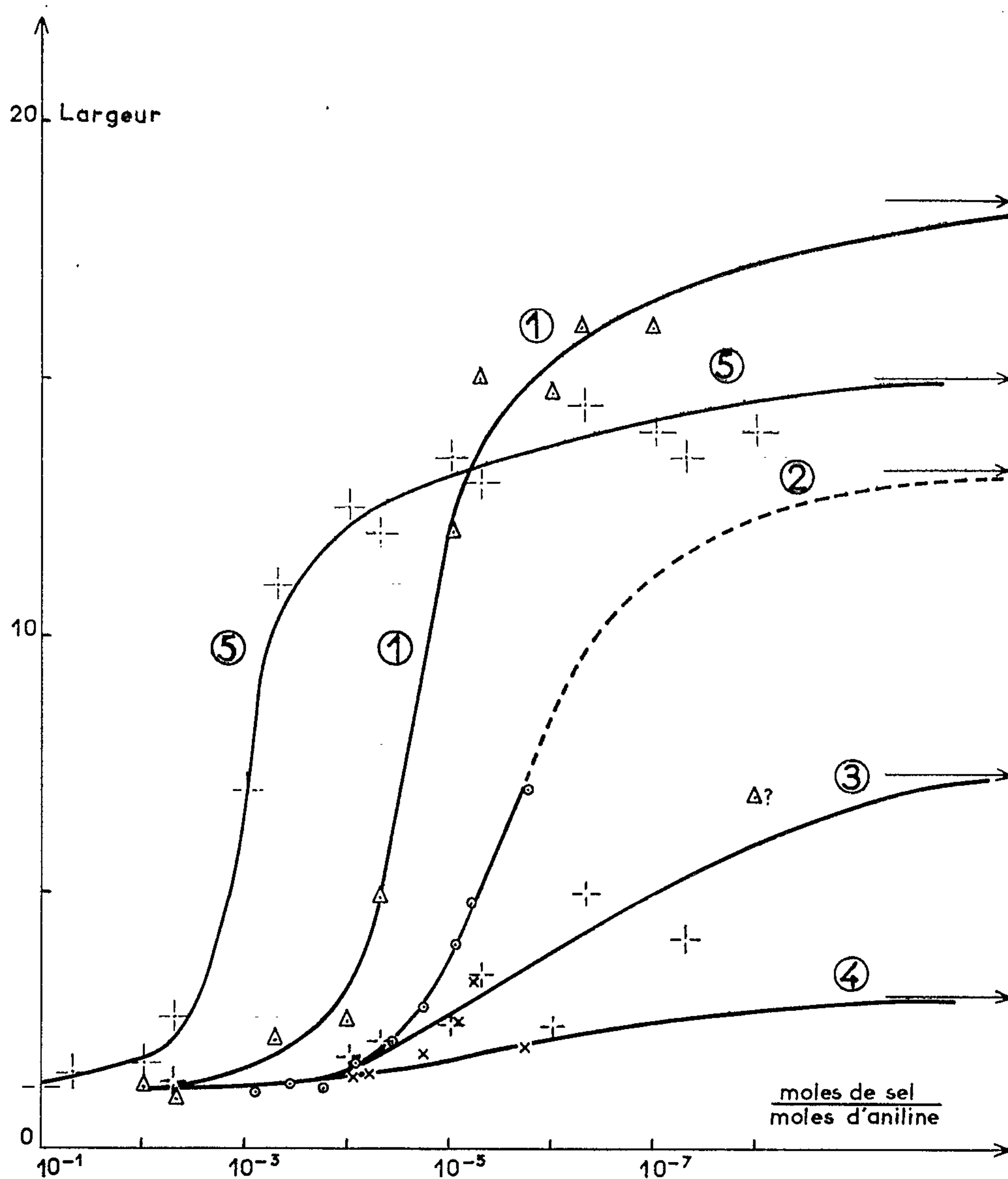
1° *Aniline + chlorhydrate d'aniline.* — Lorsque nous mettons du chlorhydrate d'aniline en solution dans l'aniline, la raie NH s'affine. Toutefois, dans le cas de l'aniline pure, la raie NH a une largeur inférieure à 3 Hz et, par suite des imprécisions expérimentales (mesures de largeur à ± 0,5 Hz), il est difficile, dans ce cas, d'obtenir une courbe précise en fonction de la concentration en chlorhydrate (*fig.*, courbe 4).

2° *Aniline + acétone + chlorhydrate d'aniline.* — La mise en solution de l'aniline dans l'acétone met en évidence un élargissement de la raie NH. La complexation par le groupement C=O ralentirait les échanges entre protons du groupement NH, et provoquerait donc un élargissement de la raie. Bien que partant de largeurs initiales différentes (ces largeurs sont fonction de la concentration en acétone de la solution), nous voyons (*fig.*, courbes 1, 2 et 3) que la largeur de la raie diminue, lorsque la concentration en chlorhydrate augmente. La largeur décroît rapidement pour des concentrations de chlorhydrate de 10^{-6} à 10^{-4} mole, pour tendre vers une valeur de 1 Hz environ (limite imposée par l'appareil) commune à toutes les solutions.

3° *Aniline + acétone + acétate d'aniline.* — Nous avons repris l'étude de la largeur de la raie NH dans le mélange aniline 0,5 mole + acétone 0,5 mole,

en prenant cette fois l'*acétate d'aniline* comme sel. Nous voyons (*fig.*, courbe 5) que la forme de la courbe reste la même que dans le cas du *chlorhydrate*; mais, ici, c'est pour des *concentrations plus élevées* (*de* 10^{-4} *à* 10^{-2} *mole de sel*) qu'un affinement rapide se produit ([7]).

4° *Phénylhydrazine + benzène + chlorhydrate de phénylhydrazine.* — Dans ce cas, des raisons purement techniques nous ont conduits à mettre la phénylhydrazine en solution dans le benzène. Lorsque nous ajoutons



Largeur de la raie NH de l'aniline.

(1)	Aniline	0,25 mole	+	acétone	0,75 mole	+	chlorhydrate.
(2)	»	0,50 »	+	»	0,50 »	+	»
(3)	»	0,75 »	+	»	0,25 »	+	»
(4)	»	1 »				+	»
(5)	»	0,50 »	+	»	0,50 »	+	acétate.

du chlorhydrate de phénylhydrazine à une solution phénylhydrazine 0,5 mole + benzène 0,5 mole, nous observons le même phénomène que dans le cas de l'aniline. L'affinement rapide de la raie commune aux deux groupements NH se produit pour des concentrations de 10^{-7} à 10^{-5} mole de sel.

Nous pouvons donc conclure que la présence de traces de sels (10^{-4} mole) affine nettement les raies NH des amines aromatiques. Nous l'avons vérifié qualitativement pour de nombreux dérivés de l'aniline. La forme des courbes et le rôle de l'ionicité du sel ajouté aux solutions laisserait supposer que la *largeur des raies* NH *et par conséquent la vitesse d'échange des hydrogènes fixés sur l'azote sont liées au pK de la solution, comme dans le cas des solutions aqueuses de méthylamine* (¹).

(*) Séance du 18 juin 1962.

(¹) E. Grunwald, A. Lœwenstein et S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 630.

(²) T. J. Arnold, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 136.

(³) C. Giessner-Prettre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2547.

(⁴) S. Kinastowsky et Z. Pajak, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1774.

(⁵) R. Freymann, *Indust. Chim. Bel.*, n° 4, 1961, p. 479.

(⁶) J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4495.

(⁷) La largeur de la raie NH dans le mélange sans sel (pour une concentration donnée en acétone) est fonction du degré de pureté de l'aniline utilisée; ceci explique que la limite supérieure de la courbe 2 soit différente de celle de la courbe 5.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité et pouvoir thermoélectrique d'échantillons d'oxyde de cadmium.* Note (*) de M. **Yves Colin** et Mlle **Claude Fourrier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Cette Note rend compte de mesures simultanées de conductivité et de pouvoir thermoélectrique, effectuées sur des pastilles d'oxyde de cadmium : les résultats expérimentaux semblent indiquer que la diffusion des électrons de conduction est due aux ions impuretés. Comme les propriétés électriques des poudres sont sensiblement affectées par les conditions de préparation et d'échantillonnage, les auteurs ont tenu à préciser les caractéristiques des spécimens étudiés.

Les études électriques réalisées jusqu'à ce jour sur l'oxyde de cadmium ont porté sur des échantillons de préparation ou de nature assez mal définies, ou bien spécialement traités pour provoquer une haute dégénérescence des électrons de conduction.

Dans le cadre d'une étude plus générale des propriétés électriques de cet oxyde, nous avons été amenés à préparer, à la lumière des travaux de Faivre [1], un oxyde aussi proche que possible de la stœchiométrie : les poudres, auxquelles nous nous limiterons ici, proviennent de la déshydratation sous vide, à aussi basse température que possible, d'un hydroxyde fourni par action de la soude sur une solution diluée de nitrate de cadmium; elles sont ocre clair, mais n'en contiennent pas moins environ 0,05 % de cadmium en excès, dosé par manganimétrie; leur spectre de diffusion X est très net et ne comporte pas de raies étrangères.

Les échantillons utilisés pour l'étude simultanée de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique, entre 80 et 400°K, sont des pastilles cylindriques de 1 cm^2 de section et de quelques millimètres d'épaisseur, comprimées sous 150 kg/cm^2 seulement, afin de ne pas provoquer l'altération de la couleur ou la stratification de la poudre; toutes précautions ont été prises pour éviter l'adsorption de vapeur d'eau atmosphérique avant les mesures. Celles-ci sont effectuées en atmosphère contrôlée, et sous faible tension continue, à l'aide d'un dispositif potentiométrique. Les résultats obtenus sur plusieurs dizaines d'échantillons, se recoupent parfaitement : les figures ci-dessous en fournissent un exemple pour deux spécimens.

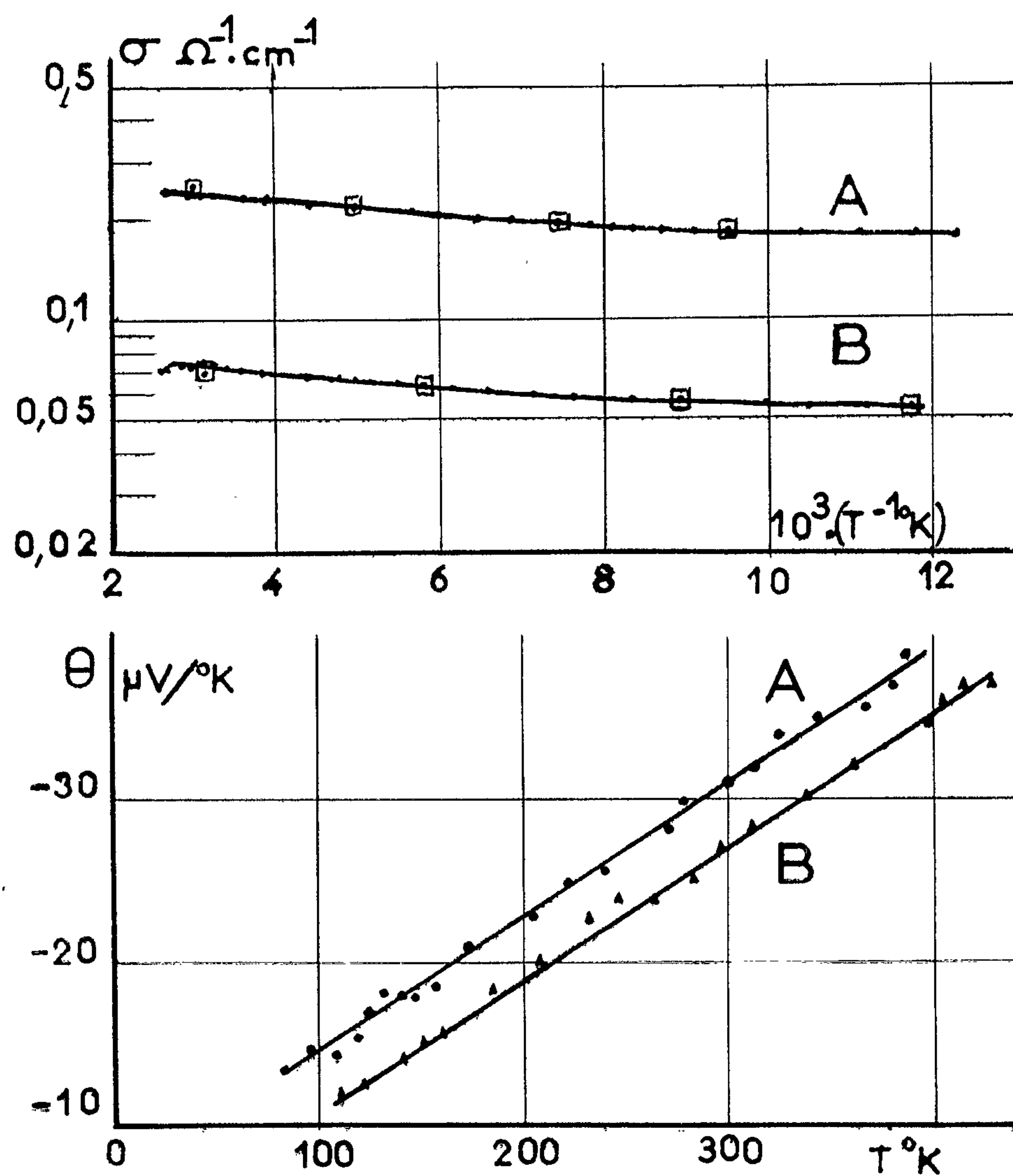
Le signe du pouvoir thermoélectrique montre que la conduction est le fait des électrons, et les faibles valeurs qu'il atteint, en même temps que les valeurs élevées de la conductivité, indiquent que l'oxyde de cadmium est un semi-conducteur dégénéré.

Suivant la théorie du libre parcours moyen qui régit la conduction, il existe différentes relations entre les variations du pouvoir thermoélectrique Θ et celles de l'énergie réduite η du niveau de Fermi. La comparaison des valeurs de Θ qu'on peut ainsi calculer et des valeurs expérimentales montre qu'on doit avoir

$$(a) \qquad \Theta = -\frac{k}{e}\left[2\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta\right].$$

où k est la constante de Boltzmann, e la charge de l'électron et F_n l'intégrale de Fermi,

$$\int_0^\infty x^n[1+\exp(x-\eta)]^{-1}\,dx.$$



Variation de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique de CdO en fonction de la température.
Les points encadrés sur les courbes de conductivité ont été calculés à partir des données thermoélectriques et à l'aide des relations (*a*) et (*c*).

C'est-à-dire que le libre parcours moyen des électrons, lié au mécanisme de diffusion ici prépondérant, ne dépend pas de leur énergie. Dans ces conditions, le temps de relaxation et la conductivité sont respectivement de la forme

$$\tau = QT^{\lambda}E^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{et} \qquad \sigma = \sigma_0 T^{\lambda+1}F_0(\eta) = \sigma_0 T^{\lambda+1}L_n(1+\exp\eta),$$

où Q et σ_0 peuvent être considérés comme constants; où λ est une constante dépendant du mécanisme de diffusion des porteurs libres, et E l'énergie cinétique de ces porteurs.

Afin de déterminer λ, nous avons, pour différentes valeurs de ce paramètre, calculé σ à une constante de proportionnalité près, en utilisant les valeurs de η déduites des courbes de pouvoir thermoélectrique. Les conductivités ainsi obtenues sont en bon accord avec les valeurs expérimentales pour $\lambda = 0$; c'est-à-dire pour

$$(b) \qquad \sigma = \sigma_0 \mathrm{T} \mathrm{L}_n(1 + \exp \eta),$$

$$(c) \qquad \tau = \mathrm{Q}\mathrm{E}^{-\frac{1}{2}}.$$

Ces résultats impliquent une diffusion, soit par les dislocations du réseau ([2]), soit, dans un domaine de basses températures, par des impuretés ionisées ([3]) en fortes concentrations. Or on s'accorde généralement à penser que l'important excès stœchiométrique de cadmium dans CdO est situé en position interstitielle et donneur des électrons de conduction. La dégénérescence de ce semi-conducteur implique alors que le cadmium en excès soit déjà ionisé aux basses températures. Il paraît donc logique d'invoquer, pour rendre compte des résultats expérimentaux obtenus entre 80 et 400°K sur les échantillons que nous avons préparés, la diffusion des électrons par les ions cadmium, impuretés interstitielles dans le réseau de l'oxyde de cadmium. Des mesures d'effet Hall, associées à la détermination chimique des excès stœchiométriques de cadmium, sont actuellement entreprises pour vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 18 juin 1962.

([1]) R. FAIVRE, *Thèse*, Paris, 1943.

([2]) W. T. READ, *Phil. Mag.*, 46, 1955, p. 111.

([3]) N. SCLAR, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 1548.

(*Laboratoire d'Électronique et de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarque à propos de l'application du principe de symétrie aux phénomènes de changement d'état.* Note de M. **Jean Billard**, présentée par M. Jean Laval.

L'application du principe de symétrie aux changements d'état conduit à distinguer les passages : 1° d'une phase à une autre de symétrie supérieure ou égale, phénomène de physique classique; 2° d'une phase à une autre de symétrie moindre, dont seule la microphysique peut rendre compte sans contredire le principe de symétrie. On en déduit que ce phénomène est aléatoire.

La fusion d'un cristal et la solidification d'un liquide peuvent être réalisées par la mise en œuvre d'agents possédant tous les éléments de symétrie, la variation de température par exemple.

Si l'on applique le principe de symétrie énoncé par P. Curie [1] à la fusion d'un cristal il n'y a pas de difficulté : « les effets produits peuvent être plus symétriques que les causes ».

Pour la transformation inverse les « causes » sont : le liquide et une variation (isotrope) de température et « l'effet » le cristal. Ici il semble que les éléments de symétrie des causes ne se retrouvent pas dans les effets produits. Ce serait un fait en contradiction avec le principe de symétrie.

Pour lever cette difficulté on peut songer à reprendre l'hypothèse de Wyrouboff [2] : les particules constituantes d'un cristal conservent les éléments de symétrie du réseau cristallin après être passées dans une solution. Si nous l'étendons au cas des liquides purs la fusion et la solidification s'effectueraient sans modification de la symétrie du milieu.

Cette hypothèse n'est pas en contradiction avec les résultats obtenus jusqu'ici dans l'étude des liquides si l'on suppose que leur asymétrie ne se manifeste pas (« les effets peuvent être plus symétriques que les « causes »).

Pourtant certaines expériences de dissolution suivie de recristallisation montrent avec certitude la fausseté de cette hypothèse. Pasteur [3] dissout dans de l'eau un cristal droit, par exemple, de formiate de strontium [hémiédrie énantiomorphe orthorhombique (222)]. La solution obtenue est optiquement inactive et, refroidie, elle laisse déposer des cristaux droits et gauches en *proportion quelconque.* Kipping et Pope [4] effectuent la même expérience, mais quantitativement, avec du chlorate de sodium [hémiédrie énantiomorphe cubique (432)] et obtiennent les mêmes résultats. Ceci montre sans ambiguïté que la solution ne conserve pas les éléments de dissymétrie du cristal qui lui a donné naissance.

Un autre point de vue permet de concilier l'existence des phénomènes de cristallisation et le principe de symétrie : la solution est considérée comme isotrope et l'effet n'est pas la formation d'un cristal mais l'apparition *simultanée* de plusieurs germes avec des orientations différentes de leurs axes cristallographiques.

Cette conception ne résout pas la difficulté, elle ne fait que la déplacer.

Faisons cristalliser une solution de chlorate de sodium qui possède un

indice de réfraction égal à l'indice moyen des cristaux pour les vibrations circulaires droites et gauches. Nous sommes dans le cas des expériences de Landolt ([5]) et une différence entre les masses des précipités droits et gauches comme celles observées par Kipping et Pope ([4]) confère au milieu un pouvoir rotatoire global dextrogyre si la masse totale des cristaux droits est supérieure à celle des cristaux gauches, lévogyre dans le cas contraire. Ainsi le refroidissement d'une solution inactive conduit à un mélange optiquement actif contrairement aux prévisions obtenues par l'application du principe de symétrie.

Seulement dans le cadre des théories statistiques de la germination ([6]) il n'y a pas de difficulté au point de vue de la symétrie. En effet à l'échelle atomique les éléments de symétrie de toutes les phases disparaissent du fait de l'agitation thermique. De la même façon que « la notion thermodynamique d'irréversibilité ne correspond plus à rien » ([7]) la notion de symétrie perd son intérêt quand on ne considère que quelques particules.

Dans le cas particulier des expériences de Pasteur, Kipping et Pope, l'agitation moléculaire de la solution peut réaliser à certains instants des configurations qui permettent la constitution de germes droits et de germes gauches. On trouve là l'origine du caractère probabiliste des résultats qu'ils ont obtenus.

Conclusion. — En appliquant le principe de symétrie aux phénomènes de changement d'état on est amené à distinguer deux types différents de transformations. D'une part les transformations d'une phase en une autre de symétrie supérieure ou égale (exemples : fusion, vaporisation) et, d'autre part, celles qui conduisent d'une phase à une autre moins symétrique (exemple : cristallisation).

Les premières peuvent être interprétées sans difficulté par la physique macroscopique. Pour comprendre l'existence des secondes il faut faire appel à la Microphysique.

De cette différence résultent les caractères de nécessité des premières et de probabilité des secondes indépendamment des conditions énergétiques ([8]) contingentes aux circonstances de l'expérimentation.

Cette classification s'applique naturellement aux réactions dans les solides, aux changements de stase des corps mésomorphes et à l'épitaxie.

([1]) P. CURIE, *J. Phys. Rad.*, 3e série, 3, 1894, p. 393-415; *Œuvres*, Gauthier-Villars, Paris, 1908, p. 118-141.

([2]) G. WYROUBOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, 7, 1892, p. 756-759.

([3]) L. PASTEUR, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, 31, 1851, p. 67-102; *Œuvres*, 1, Masson, Paris, 1922, p. 125.

([4]) F. S. KIPPING et W. J. POPE, *J. Chem. Soc.*, 73, 1898, p. 606-617.

([5]) H. LANDOLT, *Ber*,. 29, 1896, p. 2404-2412.

([6]) R. BECKER, *Discuss. Far. Soc.*, no 5, 1949, p. 55-61.

([7]) J. DUCLAUX, *Mouvement brownien*, 2, Hermann, Paris, 1938, p. 75.

([8]) L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ : *Statistical Physics*, Pergamon, Londres, 1958, p. 477.

(*Laboratoire de Physique théorique du Collège de France, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Autoprotolyse du méthanol et de l'éthanol.* Note (*) de MM. **Georges Brière**, **Bernard Crochon** et **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

Des mesures conductimétriques effectuées dans le méthanol et l'éthanol désionisés ont permis de déterminer par voie indirecte leurs produits ioniques à toute température comprise entre — 20 et + 30°C.

L'étude des propriétés électriques des premiers termes de la série aliphatique des alcools nous a montré tout l'intérêt d'une connaissance précise de leur état d'ionisation spontanée. Il est normal en effet de les considérer, au même titre que l'eau, comme des solutions électrolytiques idéales. Leur conduction étant due à l'existence d'ions créés par la réaction équilibrée : $2RH \rightleftharpoons R^- + RH_2^+$, le radical R désigne un groupement tel que OH, OCH_3, OC_2H_5, etc.

Dans le seul cas de l'eau, la constante d'ionisation K_i a été déterminée par électrométrie avec une très grande précision dans une large gamme de températures.

Une technique nouvelle d'épuration des liquides polaires sur résines échangeuses d'ions, mise au point dans notre laboratoire, nous ayant conduits à retrouver par voie indirecte des valeurs de K_i dans le méthanol et l'éthanol, à 25°C, en parfait accord avec les données électrométriques, nous avons entrepris de déterminer de cette manière les variations de K_i avec la température. Nous donnons à titre de comparaison les valeurs trouvées dans les tables et les nôtres.

	ρ mesurée.	pK_i calculé (conductimétrie).	pK_i proposé par différents auteurs (électrométrie).
$CH_3OH_{25°C}$	1 100 MΩ.cm	$16,66 \pm 0,04$	16,70 à 16,97 (1) 16,66 (2) 16,73 (3)
$C_2H_5OH_{25°C}$	43 500 MΩ.cm	$19,12 \pm 0,05$	18,83 (4) 18,88 (5) 19,14 (6) 19,38 (7)

Pour le calcul de K_i, à T donnée, la connaissance de la conductibilité spécifique du liquide pur ne suffit pas, il faut disposer aussi des conductibilités équivalentes limites Λ_0 des ions résultant de la dissociation. Ces valeurs ne sont indiquées, elles aussi, qu'à 25°C par les auteurs. Leur détermination se fait d'une façon identique à celles effectuées en solution aqueuse et rendues classiques par les travaux de Kohlrausch; nous les avons reprises entre — 20 et + 30°C pour des solutions anhydres de concentration faible et variable, de ClH, ClLi et RLi. Les courbes des figures 1 et 2 en donnent un tableau succinct.

Par ailleurs, les variations de la conductibilité minimale σ des alcools purs ont été obtenues à l'aide d'un appareillage précédemment décrit ([8]),

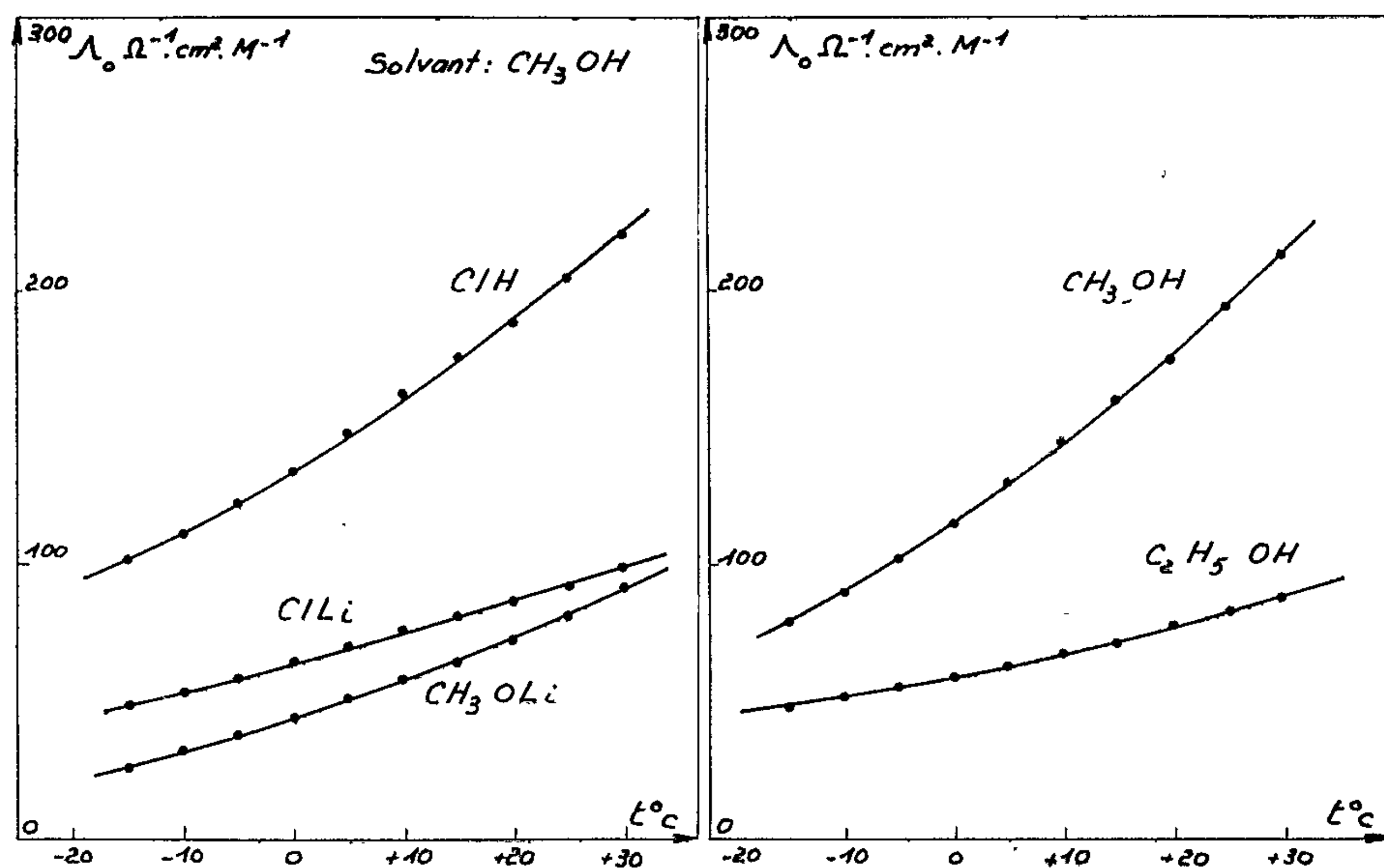


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variations des conductibilités équivalentes limites de ClH, CH_3OLi et ClLi dans le méthanol en fonction de la température.

Fig. 2. — Variations des conductibilités équivalentes limites du méthanol et de l'éthanol purs en fonction de la température.

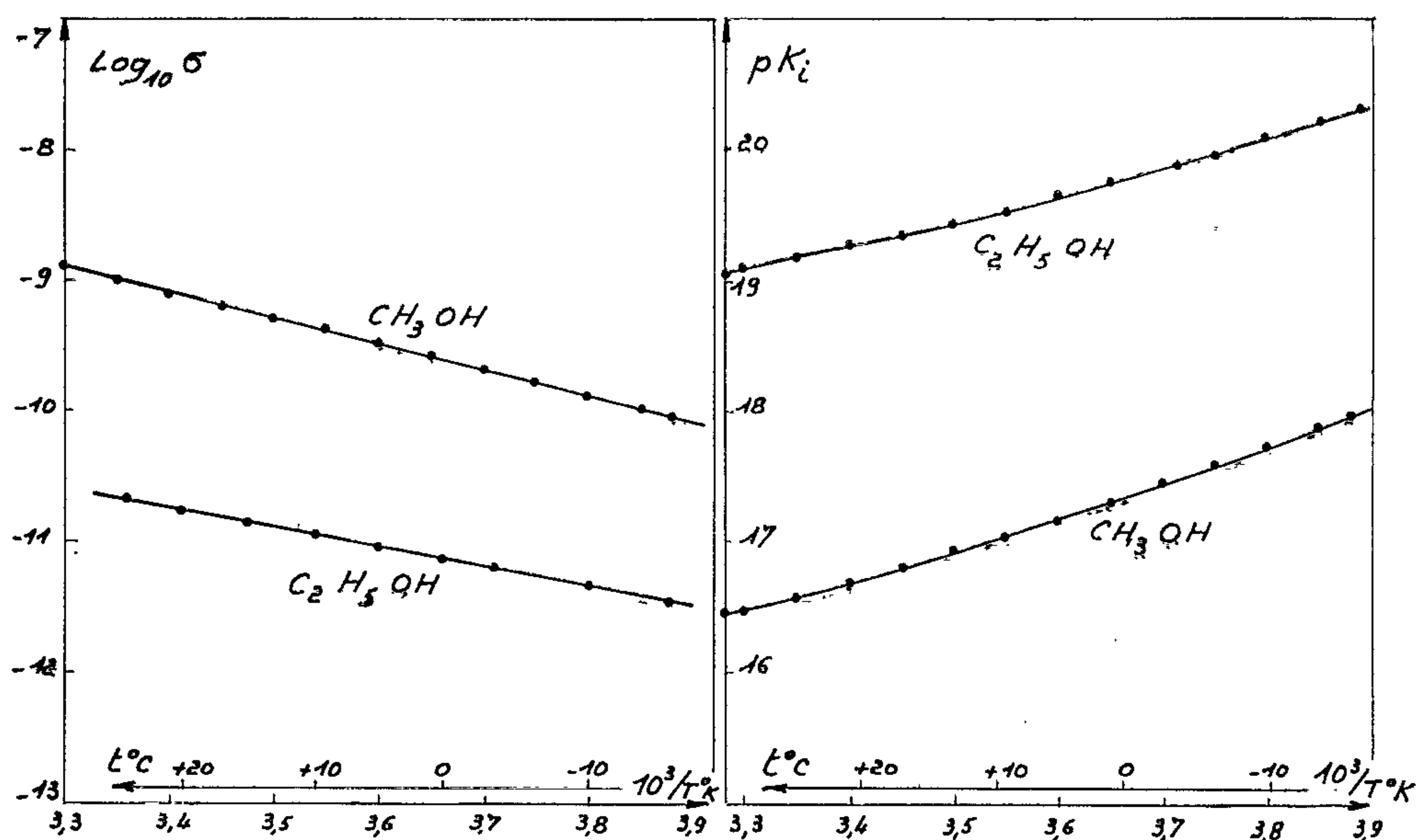


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Variations du logarithme de la conductibilité spécifique du méthanol et de l'éthanol désionisés, en fonction de l'inverse de la température absolue.

Fig. 4. — Variations du logarithme de la constante d'ionisation du méthanol et de l'éthanol en fonction de l'inverse de la température absolue.

et suivies sous des champs électriques faibles ($\leq$ 100 V/cm) pour lesquels le liquide reste parfaitement ohmique.

La représentation graphique de log σ en fonction de $1/T^{o}K$ donne avec une bonne approximation une droite ainsi que le montrent les courbes de la figure 3.

A partir des résultats précédents, il est aisé de déduire la constante d'autoprotolyse du méthanol et de l'éthanol; dans le domaine de température étudié, on a l'égalité

$$K_{i,(T)} = \left[\frac{1\,000\,\sigma_{(T)}}{\Lambda_{0,(T)}}\right]^2,$$

K_i étant exprimé en (équivalent-grammes par litre)².

D'où les courbes de la figure 4, très comparables à celle relative à l'eau pure.

Par application de la relation d'Helmholtz, on peut donc prévoir l'ordre de grandeur de la chaleur d'ionisation de ces deux alcools, qui s'identifie d'ailleurs à l'enthalpie de neutralisation ΔH, dans la conception des couples acidobasiques de Brönsted. On calcule ainsi

$$\Delta H_{CH_3OH} \text{ à } 20^{o}C : \quad 12\,200 \text{ cal}; \qquad \text{à } 25^{o}C : \quad 11\,800 \text{ cal}$$

et

$$\Delta H_{C_2H_5OH} \text{ à } 20^{o}C : \quad 8\,300 \text{ cal}; \qquad \text{à } 25^{o}C : \quad 7\,700 \text{ cal}.$$

Des résultats de mesures calorimétriques directes seront donnés dans une publication ultérieure; indiquons dès maintenant qu'ils sont en accord avec ce calcul approché et montrent qu'il est possible, par la méthode exposée ici, de déterminer les fonctions thermodynamiques des réactions protolytiques sans avoir recours, obligatoirement, aux mesures délicates des potentiels normaux en solutions non aqueuses.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) BUCKLEY et HARTLEY, *Phil. Mag.*, 8, 1929, p. 320.
(2) BJERRUM, UNMACK et ZECHMEISTER, *Kgl. Danske Vid.*, 11, 1925, p. 5.
(3) WYNNES-JONES cité in (1).
(4) MACFARLANE et HARTLEY, *Phil. Mag.*, 7, 1932, p. 425.
(5) A. TÉZÉ et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 114.
(6) DANNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 2832.
(7) LARSONN, *Thèse*, Lund, 1924.
(8) G. BRIÈRE et N. FÉLICI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1011.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.)

CATALYSE. — *Observations sur les rapports entre les phénomènes électriques et les actions de surfaces dans les catalyseurs.* Note de M. **Pierre Brun**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente [1], nous avons apporté une confirmation aux théories suivant lesquelles les phénomènes de surface, adsorption ou catalyse, pourraient être expliqués par la réaction des molécules de la phase gazeuse sur les électrons libres, situés soit à la périphérie, soit dans les mailles du réseau cristallin, électrons qui seraient les responsables du transport du courant électrique aussi bien que de l'accélération des réactions qui comportent un transfert électronique.

Bien des observations confirment ces déplacements : ainsi la susceptibilité magnétique d'un catalyseur varie au cours de son activité, par suite de la modification dans le nombre de ses électrons *d* non appariés [D. W. Selwood [2]].

Nous nous sommes proposé le problème inverse qui ne semble guère avoir été envisagé : une modification de l'équilibre des électrons dans un cristal entraîne-t-elle une modification de son activité catalytique ?

Ruis [3] avait bien dit que le potentiel du platine influerait sur la décomposition du perhydrol, mais il ne donnait pas de précisions. De même H. P. Cody et W. E. White [4] ont tenté de confirmer l'hypothèse de Pissarjewski et Nyrop [5] sur l'existence des électrons libres en soumettant les métaux à des fréquences de 5.10^{4} Hz et des intensités de 50.10^{-3} A, sans constater une influence sur l'activité de leurs catalyseurs.

On sait par contre que les rayons Rœntgen, agissant sur une lame de platine, modifient les propriétés de ce métal, dans un sens qu'on ne précise pas, modification qu'on explique par l'arrachement des électrons superficiels par des quantas X [6].

Nous avons voulu reprendre méthodiquement la question. L'activité d'un catalyseur peut se déterminer en mesurant la vitesse de transformation d'une masse M d'un composé donné : $V = dM/dT$.

De telles mesures ont déjà été tentées dans le cas des semi-conducteurs. Cette détermination est assez délicate, l'activité d'un catalyseur métallique étant fonction de nombreux facteurs, tels que la présence de faces cristallines différentes, l' « histoire du catalyseur », etc., facteurs qui rendent la reproductibilité des mesures difficile à réaliser.

Pour pouvoir mesurer, comparer, des résultats, nous avons choisi une réaction simple, comportant le minimum d'étapes, et aboutissant à un produit facile à doser : l'adsorption d'un alcool en phase vapeur, sur un catalyseur métallique, réaction qui se ramène finalement à une déshydrogénation. Nous avons pris des alcools purs à 98 %, les traces d'eau stoppant

la réaction au stade aldéhyde, sans atteindre la formation de carbures. Connaissant la masse d'alcool qui est entré dans l'appareil et la masse d'aldéhyde formée, on aura la vitesse de réaction.

Pour pouvoir comparer des résultats, il faut effectuer un grand nombre de mesures, dans les mêmes conditions, puis prendre les moyennes.

Nous avons essayé comme métaux, des fils et des lames de platine, puis nous avons adopté le cuivre pur, brillant, sous forme de fils roulé en spirales de même longueur, donc de même surface (25 cm). Ces cellules, chauffées à la même température, étaient balayées par un courant d'air ou (d'air enrichi en oxygène), saturé de vapeurs par passage dans un réservoir d'alcool. Par pesée avant et après chaque opération, on pouvait connaître les masses, donc le nombre de molécules d'alcool traversant la cellule.

La phase gazeuse entrait avec une vitesse de 3,5 cm^3/s, réglée par une pompe électrique, vitesse suffisante pour maintenir constante la composition de la phase gazeuse en contact avec le métal. Les gaz sortants passaient dans une solution titrée de nitrate d'argent ammoniacal, maintenue à 0°C. On laissait ensuite la solution au thermostat avant d'effectuer le microdosage de l'argent en excès, au moyen du thiocyanate.

Pour éliminer les causes d'erreurs, on a envisagé l'action catalytique possible des parois de pyrex. Les vérifications nous ont donné des termes correctifs négligeables. Par des prélèvements successifs, au cours d'une opération, nous vérifiions si la masse d'aldéhyde formée était constante par unité de temps. Nous avons systématiquement mesuré l'activité de chaque fil avant et après chaque opération, en éliminant les résultats de toute expérience à la suite de laquelle l'activité avait fléchi.

Enfin, même toutes choses égales, nous n'avons pas voulu comparer les nombres donnés par deux échantillons du même métal dont « l'histoire » pouvait être différente.

Après avoir ainsi éliminé au maximum les causes possibles d'erreurs nous avons étudié l'action de charges électriques statiques. Chaque échantillon fonctionnait d'abord isolé, puis relié à un pôle d'un générateur dont l'autre était au sol, ce qui le chargeait à un potentiel fixe; puis on recommençait l'opération sans charge, et l'on comparait les résultats. Toutes nos opérations ont eu même durée : 300 s.

Exemple d'une opération : sans charge, il se forme 48.10^{-6} g/s d'aldéhyde. Si nous donnons au catalyseur une charge de — 130 mV, nous constatons la formation de $34,5.10^{-6}$ g/s d'aldéhyde. Il y a donc eu diminution d'activité.

Nous avons fait varier nos potentiels depuis 50 mV jusqu'à 30 V. Toujours la charge électrique a diminué l'activité catalytique. Cette action augmente très vite pour les faibles voltages, puis au-delà de 1 V elle tend vers un maximum, atteint à partir de 2 V.

Si l'on cherche un rapport entre le signe de la charge et le blocage de l'activité, au-dessous de 1 V, les charges négatives semblent avoir une

action retardatrice plus nette; au-dessus ce serait l'inverse. Par exemple une charge de + 3 V diminue l'activité de 25 %, une charge de — 3 V diminue de 15 %.

Nous avons essayé ensuite de déplacer les électrons libres. Le catalyseur était intercalé dans un circuit parcouru par un courant continu d'intensité constante. Nous avons effectué des séries de mesures entre 0,4 et $25 . 10^{-3}$ A. Dans chaque expérience nous avons constaté une augmentation de l'activité du catalyseur, augmentation pouvant aller de 25 à 50 %, sans qu'on puisse établir une proportionnalité nette entre l'intensité du courant et l'activité catalytique.

Nous avons finalement relié nos catalyseurs à un appareil à lampes donnant un courant alternatif de fréquence très fixe (1 000 Hz). Tout en maintenant la fréquence fixe, nous avons fait varier les voltages entre 600 mV et 10 V, et l'intensité du courant entre 0,45 et $40 . 10^{-3}$ A.

Toujours nous avons observé des accélérations du rendement de la catalyse pouvant aller de 25 à 60 %, mais sans qu'il y ait proportionnalité certaine entre cette augmentation et l'intensité du courant alternatif.

En conclusion, si les propriétés catalytiques d'un cristal peuvent être expliquées par la présence d'électrons libres dans sa couche *d*, on pourrait admettre qu'une charge électrique bloquerait ces électrons, ce qui diminuerait les possibilités de fixation des molécules de la phase gazeuse, donc le rendement du catalyseur. Un courant électrique, au contraire mobilisant ces mêmes électrons devrait faciliter l'adsorption, donc augmenter l'activité catalytique. C'est ce que nous avons observé dans le cas particulier de notre étude.

Divers expérimentateurs se sont posé la question de savoir dans quelle mesure la théorie électronique de la catalyse pourrait servir pour mettre au point des catalyseurs plus actifs ? Vu la complexité du phénomène, il nous semble que les travaux effectués jusqu'à ce jour ne permettent pas encore de répondre à cette question.

(1) P. Brun, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2993.
(2) D. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1943, p. 2245; 77, 1955, p. 1463; 79, 1957, p. 3346.
(3) Ruis Miron y Morales, *Ann. Soc. Esp. Fiz y Quem.*, 31, 1931, p. 103.
(4) Cody et W. E. White, *J. Phys. Chem.*, 37, 1933, p. 823.
(5) Pissarjewski et Nyrop, *Phys. Rev.*, 39, 1923, p. 337.
(6) Pissarjewski et Tchreschvili, *J. Chim. Russe*, 1932.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude des piles à phases liquides.* Note (*) de Mme **Monique Dupeyrat**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie différents types de piles à phases liquides : solution aqueuse-solution dans le nitrobenzène-solution aqueuse; les systèmes choisis sont aussi simples que possible, de façon à faciliter l'interprétation. *Cas extrêmes* : l'un de ces systèmes est assimilable à une pile de membrane; un autre à une pile de concentration, les phases aqueuses jouant le rôle d'électrodes sélectives.

La notion de différence de potentiel de distribution adoptée par certains chercheurs, pour expliquer la force électromotrice des piles à phases liquides (1), permet d'établir un bilan énergétique global du fonctionnement de la pile, mais elle n'apporte aucun renseignement sur le mécanisme de ce fonctionnement. En analysant systématiquement des modèles simples, nous avons cherché à préciser les divers effets générateurs de f. é. m., ce qui nous a permis de distinguer plusieurs mécanismes de fonctionnement foncièrement différents.

Dispositif expérimental. — La plupart de nos expériences ont été effectuées en utilisant, comme phases liquides non miscibles, l'eau et le nitrobenzène, purifiés et saturés l'un par l'autre.

Pour simplifier l'interprétation, nous avons toujours opéré à l'équilibre, à l'intérieur de chaque demi-pile, en procédant de la façon suivante. Nous constituons chaque pile dans un tube en U portant à sa partie inférieure un robinet. Celui-ci étant fermé, on introduit dans chaque branche de l'U une solution dans le nitrobenzène puis une solution aqueuse d'une ou de plusieurs substances convenablement choisies, amenées préalablement à l'équilibre de partage par agitation, puis séparées. Chacune des phases aqueuses est reliée par des ponts de gélose contenant une solution molaire de KCl et protégés par des tubes de garde, à des solutions saturées de KCl dans lesquelles plongent des électrodes réversibles au calomel. Un millivoltmètre enregistreur à condensateur vibrant, de grande résistance d'entrée, permet de mesurer la f. é. m. du système quand on ouvre le robinet. On observe une valeur stable à 1 mV près pendant plusieurs heures. Dans certains cas nous avons remarqué des chutes de potentiel plus ou moins brutales qui se produisent au bout de temps variables et qui sont suivies ou non de remontées. Les chutes paraissent liées à la différence de densité des solutions dans le nitrobenzène; nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante pour les remontées.

Nous avons étudié plusieurs types de piles assez peu différentes les unes des autres, en essayant de déterminer dans chaque cas, le siège du phénomène de « sélection » qui se trouve lié à l'existence de la f. é. m. de ces piles, et l'origine de l'énergie qui met en marche les électrons, en d'autres termes, le « moteur » de la pile. Le bilan de l'énergie nécessaire pour faire passer

réversiblement une charge de 1 F dans le circuit de la pile nous permettra de déterminer l'origine de l'énergie. Mais, seule, l'analyse du processus de diffusion de chaque type d'ion pourra faire apparaître la localisation de la sélection.

Dans toutes les piles qui font l'objet de la présente Note, la dissymétrie qui est à l'origine de la f. é. m. mesurée est une différence de concentration du ou des sels contenus dans les deux compartiments qui constituent la pile.

1° DEUX SELS SONT PARTAGÉS ENTRE LES DEUX PHASES : K^+Br^- ET R^+Br (R^+Br^- = BROMURE D'ALKYLTRIMÉTHYLAMMONIUM) ([2]). — L'un des deux sels, RBr, dont les deux ions ont une affinité très différente pour chaque solvant, est très soluble dans la phase non aqueuse. L'autre, KBr, est soluble dans la phase aqueuse. Le second est en grand excès par rapport au premier.

Dans ces conditions, l'étude du coefficient de partage des deux sels utilisés indique que les ions R^+ demeurent presque entièrement dans la phase nitrobenzène, et les ions K^+ presque exclusivement dans les phases aqueuses, tandis que les ions Br^- sont répartis dans les deux phases.

a. La concentration en RBr *est la même dans toute la phase nitrobenzène et les concentrations en* KBr *(phases aqueuses) sont différentes dans chaque compartiment.* — La f. é. m. mesurée a une valeur proche de celle que prévoit la loi de Nernst. Le bilan énergétique nous apprend que le « moteur » de la pile est la différence de concentration en KBr dans chaque compartiment. La « sélection » est due au fait que la phase nitrobenzène ne contient presque pas d'ions K^+; l'ensemble phase nitrobenzène-interfaces joue le rôle d'une membrane qui ne laisse pratiquement passer que les ions Br^-.

b. La concentration en KBr *est la même dans chaque phase aqueuse et les concentrations en* RBr *(phase nitrobenzène) sont différentes dans chaque compartiment.* — Le « moteur » de la pile est la différence de concentration en RBr. Le système se comporte comme une pile de concentration, et la f. é. m. mesurée est celle qu'on peut prévoir à partir de la loi de Nernst corrigée d'une différence de potentiel de diffusion à l'intérieur de la phase nitrobenzène. On peut calculer cette dernière, ou la supprimer presque entièrement à l'aide d'une jonction appropriée (solution dans le nitrobenzène de laurylsulfate de lauryltriméthylammonium, immobilisée par un gel). La « sélection » est apportée par les phases aqueuses et leurs interfaces, qui ne se laissent pratiquement traverser que par les ions Br^- et qui se comportent comme des électrodes capables d'échanger seulement des ions Br^-. La f. é. m. mesurée a d'ailleurs la même valeur que celle qu'on obtient si l'on supprime les phases aqueuses et que l'on plonge des électrodes d'argent bromuré directement dans la phase nitrobenzène, dans les deux branches du tube ([3]).

c. Les concentrations en KBr *sont différentes dans chaque phase aqueuse et restent grandes par rapport aux concentrations en* RBr, *différentes elles*

aussi dans chaque compartiment. — La f. é. m. de ce système est celle qu'on mesurerait en mettant en série les deux piles précédentes.

2° Deux sels sont partagés. Leurs concentrations et leurs solubilités dans chaque phase sont quelconques. — Chaque phase peut encore être le siège d'un phénomène de sélection puisqu'elle ne laisse pas passer avec la même facilité chaque type d'ion. Mais les « membranes » ne sont plus « idéales » comme dans le premier cas. Le calcul de la f. é. m. de telles piles est assez ardu.

3° Un seul sel dont les ions ont une affinité très différente pour chaque solvant (RBr) est partagé entre les deux phases. Les concentrations sont différentes dans chaque compartiment. — Le bilan énergétique nous indique que la f. é. m. que nous mesurons se réduit à une différence de potentiel de diffusion entre les deux compartiments à l'intérieur de la phase nitrobenzène ce que confirme l'expérience. Le soluté (RBr) est le même dans la phase nitrobenzène et dans les phases aqueuses; il n'y a plus, comme dans le cas n° 1 (*a*), de sélection quasi totale par la phase nitrobenzène en contact avec les phases aqueuses; il ne subsiste que la sélection partielle due à la différence de mobilité des ions R^+ et Br^- dans le nitrobenzène.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) En particulier : R. Beutner et coll., *Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben*, Stuttgart, 1920; *Physical Chemistry of living Tissues*, Baltimore, 1933. K. F. Bonhoeffer et coll., *Z. physik Chem.*, N. F., 1, 1954, p. 21; 4, 1955, p. 212; *Pflügers Archiv*, 271, 1960, p. 139.

(2) Les mesures de conductivité que nous avons effectuées nous ont montré que, dans le domaine de concentrations utilisé, ce type de sel était pratiquement entièrement dissocié dans le nitrobenzène.

(3) Nous avons abandonné l'hypothèse interprétative que nous avons proposée, pour ce type de piles, dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, 249, 1959, p. 102).

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des additions de silicium sur la corrosion des aciers austénitiques au chrome-nickel dans les milieux nitriques contenant du chrome hexavalent.* Note (*) de MM. **Henri Coriou**, **André Desestret**, **Lucien Grall** et **Joseph Hochmann**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que les aciers inoxydables austénitiques au chrome-nickel ainsi que les aciers ferritiques au chrome, correctement hypertrempés à partir de 1050-1150°, subissent une attaque intergranulaire dans les milieux acides très oxydants tels que les solutions nitriques contenant du chrome hexavalent, du cérium tétravalent, du manganèse heptavalent [(1), (2), (3), (4), (5)]. Ce type d'attaque intergranulaire est totalement différent de celui provoqué par les maintiens dans la zone de température comprise entre 550 et 800° d'aciers à teneur en carbone supérieure à 0,030 %, et qui s'explique par une précipitation de carbures de chrome avec appauvrissement en chrome du joint des cristaux.

En effet, on observe ce phénomène sur des aciers austénitiques correctement hypertrempés, du type 18 % de chrome et 10 % de nickel, même avec une teneur en carbone inférieure à 0,020 %.

L'explication de ce comportement est assez malaisée, mais il semble que les processus électrochimiques jouent un rôle important : différence de potentiel entre les désorientations [(4), (5), (6)] et dépolarisation de la réaction cathodique par les ions oxydants (3).

Nous avons étudié l'influence de la composition des aciers inoxydables austénitiques au chrome-nickel sur leur comportement dans des solutions d'acide nitrique additionnées d'anhydride chromique.

Il nous a été ainsi possible d'observer l'action d'une addition de silicium supérieure à 2 % : les pénétrations intergranulaires disparaissent complètement.

Le tableau ci-dessous rassemble les compositions des aciers expérimentés.

	C.	Mn.	Si.	Cr.	Ni.
A	0,013	0,3	1,0	15,9	13,8
B	0,015	0,3	2,2	15,6	14,0
C	0,013	0,3	3,3	16,0	14,1
D	0,020	0,4	4,1	16,0	14,1

Des plaquettes de chacun des aciers étudiés (50 × 20 × 3 mm) étaient disposées dans des ballons en verre de 1 l surmontés d'un réfrigérant à boules.

Ces échantillons découpés dans de la tôle laminée à chaud étaient chauffés à 1150° pendant 10 mn. Après refroidissement à l'air, les plaquettes

subissaient un sablage et un polissage à la toile émeri fine, avant d'être légèrement décapées à l'eau régale à l'ébullition.

Les solutions d'essai étaient les suivantes :

1° Solution 5 fois normale d'acide nitrique contenant 1 g/l de chrome hexavalent ajouté sous forme d'anhydride chromique.

2° Solution 5 fois normale d'acide nitrique contenant 1 g/l de chrome trivalent ajouté sous forme de nitrate de chrome.

Ces solutions étaient renouvelées chaque jour pour éviter la réduction du chrome hexavalent par les produits de réaction, ou au contraire, l'oxydation lente du chrome trivalent.

Chaque jour, également, les plaquettes étaient pesées au moment des changements de solution.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Dans les solutions d'acide nitrique contenant du chrome trivalent, nous avons observé une résistance d'autant meilleure que la teneur en silicium était plus faible (*fig.* 1).

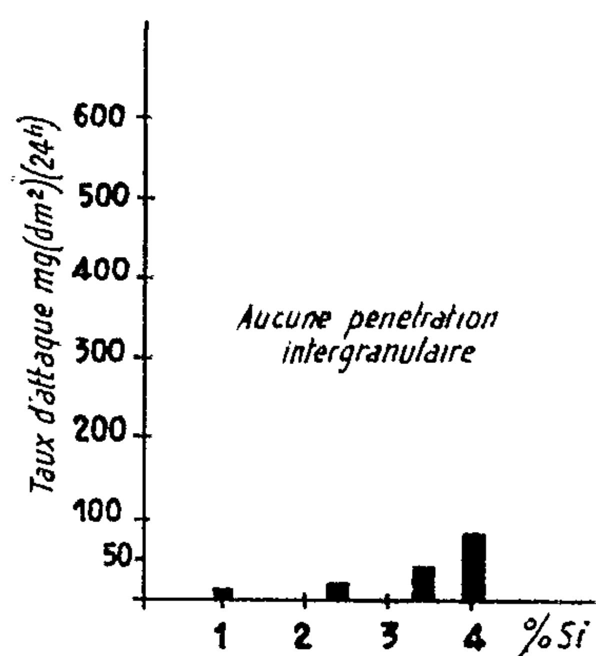


Fig. 1.

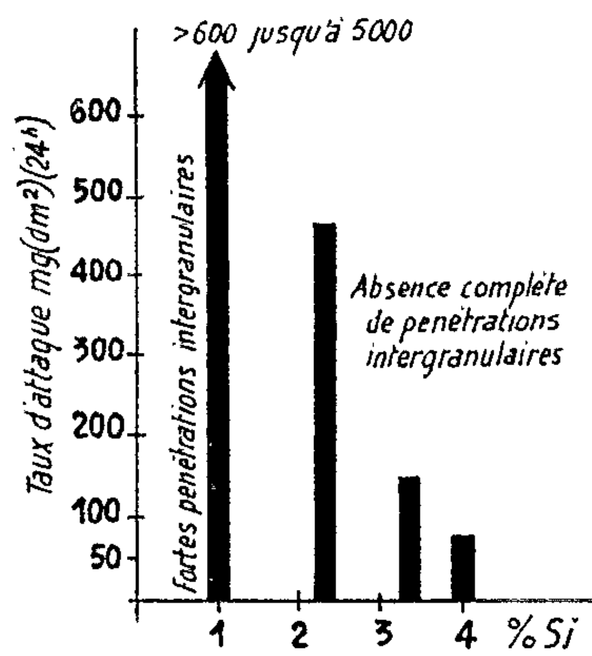


Fig. 2.

Fig. 1. — Acier : Cr = 16/Ni = 14/Si. Solution : HNO_3 5 N + Cr (III) 1 g/l.
Moyenne sur 6 jours d'essai.

Fig. 2. — Acier : Cr = 16/Ni = 14/Si. Solution : HNO_3 5 N + Cr (VI) 1 g/l.
Moyenne sur 6 jours d'essai.

2° Dans les solutions d'acide nitrique contenant du chrome hexavalent, le comportement est, au contraire, amélioré par une forte teneur en silicium (*fig.* 2).

A partir de 2 % de silicium, les pénétrations intergranulaires disparaissent (*fig.* 3 et 4), mais, pour que le taux d'attaque devienne inférieur à 100 mg/dm² (24 h), il faut atteindre 4 % de silicium (*fig.* 2).

Les raisons de l'influence du silicium sur la propriété des joints de grains ne sont pas encore élucidées; il est probable qu'on doive tenir

compte de la modification des propriétés de la couche passivante par le silicium : il a été montré que la composition de cette couche peut varier selon le milieu et que, en milieu oxydant, un enrichissement marqué en silicium a lieu ([7]).

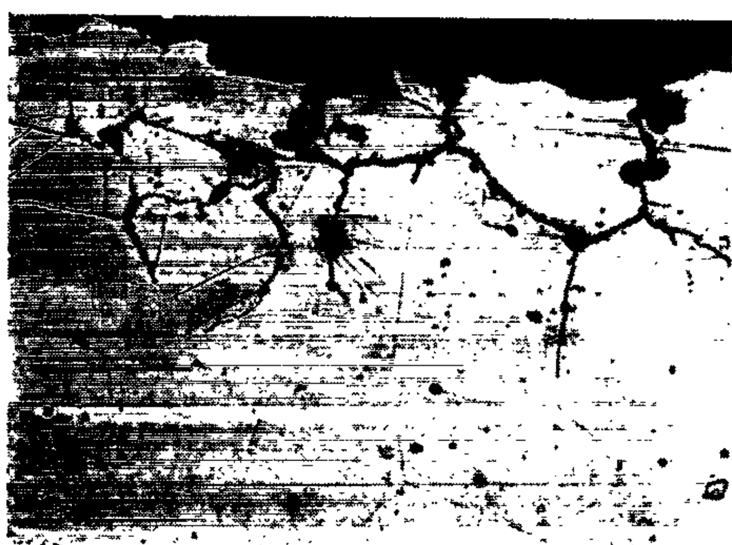


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Acier A (Si = 1,0 %). Après 6 jours.
Taux moyen d'attaque : environ 2 000 mg/dm² (24 h).

Fig. 4. — Acier D (Si = 4,1 %). Après 80 jours.
Taux moyen d'attaque : 60 mg/dm² (24 h).
Essais dans la solution : HNO_3 5 N + Cr (VI), 1 g/l.
Solution renouvelée toutes les 24 h. (G × 227.)
Attaque nitrofluorhydrique.

La modification de cette couche passivante peut avoir une grande influence sur le mécanisme électrochimique de l'attaque provoquée par les ions oxydants [([3]), ([4]), ([5])].

(*) Séance du 18 juin 1962.

([1]) DE LONG, *A. S. T. M.*, Special Technical Publications, 93, 1949, p. 211.
([2]) J. E. TRUMAN, *J. Appl. Chem.*, mai 1954, p. 273-283.
([3]) M. A. STREICHER, *J. Electroch. Soc.*, 106, n° 3, mars 1959, p. 161-180.
([4]) H. CORIOU, L. GRALL, G. KURKA et G. PLANTE, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, 4e *Colloque de Métallurgie*, 27 et 28 juin 1960.
([5]) H. CORIOU, J. HURE et G. PLANTE, *Electroch. Acta*, 5, 1961, p. 105-111.
([6]) J. DIX et B. BROWN, *Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals*, A. S. T. M., Philadelphie, 1944.
([7]) THOR N. RHODIN, *Corrosion*, 12, n° 9, 1956, p. 4657-4757.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le trithiocarbonate de potassium* CS_3K_2. Note (*) de M. **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux combinaisons de formule CS_3K_2, l'une mauve, l'autre jaune, ont été isolées et caractérisées par leurs spectres Debye-Scherrer. Leur pyrolyse ne fournit pas de sulfure neutre de potassium. Par hydratation, elles donnent le même hydrate CS_3K_2, H_2O qui est jaune. Il n'a pas été trouvé d'hydrate plus riche. Le sel jaune signalé dans la bibliographie comme étant du trithiocarbonate de potassium anhydre est, en réalité, du monohydrate.

On sait peu de choses sur le trithiocarbonate de potassium dont les propriétés ne semblent avoir fait l'objet d'aucune étude sérieuse. Yeoman [1] a attribué la formule CS_3K_2 aux cristaux jaunes qu'il précipite par addition d'éther à une solution d'éthylate de potassium dans l'alcool absolu, préalablement saturée d'hydrogène sulfuré et traitée par le sulfure de carbone. Hanawalt [2] a publié un diagramme Debye-Scherrer d'un trithiocarbonate de potassium supposé anhydre mais d'origine non précisée.

En opérant comme Yeoman, il est possible d'obtenir des cristaux jaunes de trithiocarbonate. Mais ces cristaux renferment le plus souvent de l'eau. De plus, pendant leur préparation ou pendant leur séchage, on observe des changements de couleur qui rappellent les phénomènes que nous avions constatés avec le trithiocarbonate de sodium [3]. Nous avons donc entrepris une étude systématique de la préparation du sel de potassium. Analyses chimique et radiocristallographique, études de l'hydratation par la vapeur d'eau et de la thermolyse ont permis d'établir un premier ensemble de conclusions que voici :

1° Suivant les conditions expérimentales mises en œuvre pour préparer les solutions alcooliques de Yeoman — concentration, température, ordre d'introduction des réactifs —, l'addition d'éther provoque la précipitation de solides variés. Certains présentent une composition variable malgré leur aspect homogène. D'autres renferment de l'alcool combiné. Parmi eux, trois espèces définies ont été isolées avec un degré de pureté satisfaisant :

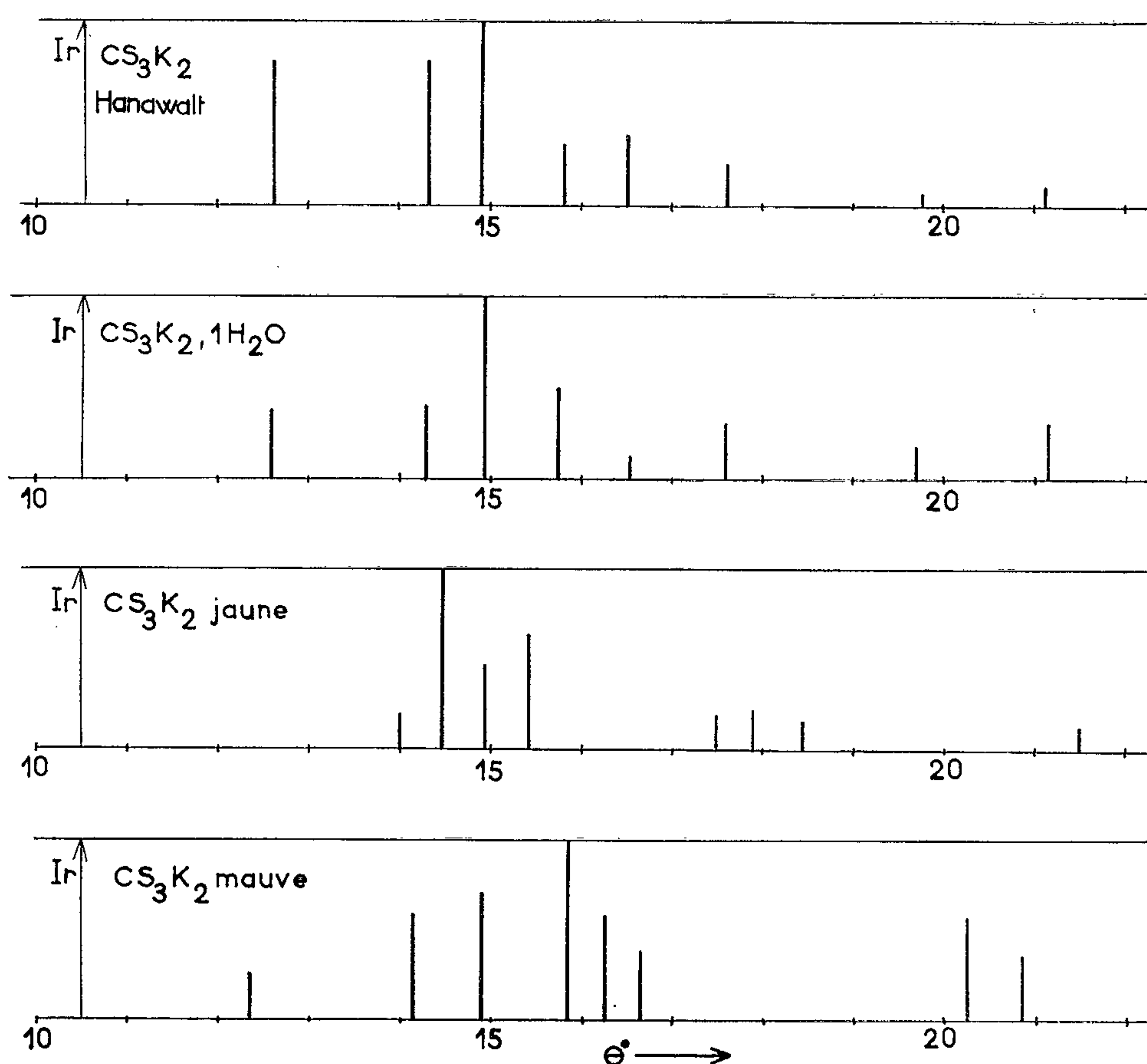
a. un sel anhydre CS_3K_2 qui se présente sous forme de petits cristaux mauves à violets;

b. un produit cristallin jaune, d'aspect fibreux, qui possède aussi une composition qui correspond à la formule CS_3K_2;

c. un hydrate jaune de formule CS_3K_2, H_2O.

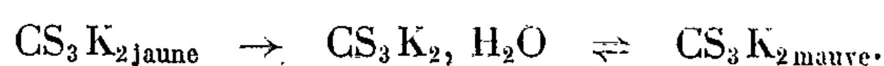
2° Ces trois solides ont été caractérisés par leurs diagrammes de poudre. La figure rassemble les angles de Bragg (θ) et les intensités relatives (I_r) des raies principales donnés par un échantillon de chacun d'eux (rayonnement monochromatique CuK_α). Nous avons reporté sur notre figure le diagramme que Hanawalt a attribué au sel anhydre. On voit que ce diagramme s'identifie à celui de notre hydrate. Par conséquent, ce qu'on prenait jusqu'ici pour du sel anhydre était en réalité du monohydrate.

3° L'hydratation du trithiocarbonate anhydre a été étudiée par pesée continue à 20°C. Ainsi, sous une pression partielle de vapeur d'eau de 5,77 mm Hg maintenue constante pendant les essais, les courbes gravimétriques indiquent la formation d'une seule combinaison CS_3K_2, H_2O. La radiocristallographie confirme que les deux produits anhydres donnent le même monohydrate.



L'examen aux rayons X d'échantillons de monohydrate mouillés de solution saturante, montre que le trithiocarbonate de potassium ne donne pas d'hydrate plus riche.

4° La déshydratation du monohydrate fournit toujours du sel anhydre mauve. Il suffit de mettre de l'hydrate sous vide, en présence d'anhydride phosphorique, jusqu'à poids constant. Par contre, la combinaison anhydre jaune n'a pas pu être régénérée à partir du monohydrate. Les réactions rencontrées se schématisent comme suit :



$$CS_3K_{2\,\text{jaune}} \rightarrow CS_3K_2,\ H_2O \rightleftharpoons CS_3K_{2\,\text{mauve}}.$$

5° Le passage de l'une des deux combinaisons anhydres à l'autre n'a donc été mis en évidence que dans un sens, du produit jaune au sel mauve, et il utilise toujours l'hydrate comme intermédiaire. Nous n'avons pas

décelé de transformations directes entre ces deux combinaisons, ni par abaissement, ni par élévation de température. En particulier, chacune d'elles se conserve jusqu'à la fusion, qui n'est pas franche, et qui intervient vers 310°C. Notons toutefois que le diagramme X du produit jaune perd en netteté au-dessus de 200°C.

6° Alors que les solides anhydres ne possèdent pas de tension de vapeur, les liquides visqueux formés par fusion abandonnent du sulfure de carbone sous vide. Le phénomène est complexe. La composition des masses vitreuses recueillies après refroidissement varie beaucoup d'une expérience à l'autre et leur examen radiocristallographique ne permet aucune conclusion nette.

Il ne nous semble pas possible de préparer du sulfure neutre de potassium à partir du trithiocarbonate, différence notable avec le trithiocarbonate de sodium dont la pyrolyse sous vide entretenu constitue une excellente méthode de préparation d'un sulfure neutre de degré de pureté élevé (4).

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) YEOMAN, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 38.
(2) HANAWALT, *Anal. Chem.*, 10, 1938, p. 457.
(3) SILBER et MAURIN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 602; MAURIN, *Thèse, Ann. Chim.*, (13), 6, 1961, p. 1221.
(4) MAURIN et SILBER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2362.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 8, rue de l'École-Normale, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse des nitriles δ-cétoniques et hydrogénation des acides δ-cétoniques.* Note (*) de MM. **Alain Vigier** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide bromhydrique azéotropique en milieu acétique est un bon agent d'hydrolyse de la fonction nitrile; les nitriles δ-cétoniques ont été ainsi transformés en acides correspondants; ces acides δ-cétoniques conduisent aux lactones par hydrogénation catalytique.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons signalé l'obtention de nitriles δ-cétoniques de structure (*a*) par addition nucléophile des cétones sur l'α-cyanostyrène et le β-méthyl α-cyanostyrène.

Traités suivant la méthode de Bradsher ([2]) par un mélange préparé à partir de 700 ml d'acide acétique, 166 ml d'acide bromhydrique azéotropique et 44 ml d'eau, les nitriles (*a*) ne donnent pas les produits de cyclodéshydratation (*d*) mais les acides δ-cétoniques correspondants (*b*).

Dans le tableau I nous indiquons les rendements d'hydrolyse des nitriles du type (*a*) en acides (*b*).

TABLEAU I.

Nitriles δ-cétoniques.	Acides δ-cétoniques.	Rdt (%).
Diméthyl-2.3 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile (I*a*)......	(I*b*)	80
Oxo-4 diphényl-1.3 pentane carbonitrile (II*a*).............	(II*b*)	87
Méthyl-3 oxo-4 diphényl-1.4 butane carbonitrile (III*a*).....	(III*b*)	93
Méthyl-2 oxo-4 diphényl-1.3 pentane carbonitrile (IV*a*).....	(IV*b*)	44
Diméthyl-2.3 oxo-4 diphényl-1.4 butane carbonitrile (V*a*)..	(V*b*)	60
Oxo-4 triphényl-1.3.4 butane carbonitrile (VI*a*)...........	(VI*b*)	82
Méthyl-2 oxo-4 triphényl-1.3.4 butane carbonitrile (VII*a*)..	(VII*b*)	21
Acétyl-3 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile (VIII*a*).......	(XI)	72
Acétyl-2 cyano-4 phényl-4 butyrate d'éthyle (IX*a*)..	(XI)	87
Acétyl-2 cyano-4 méthyl-3 phényl-4 butyrate d'éthyle (X*a*)..	(XII)	75

Signalons que (VIII *a*) et (IX *a*) conduisent par hydrolyse à l'acide oxo-5 phényl-2 hexanoïque (XI), et que (IX *a*) comme (X *a*) subit un dédoublement cétonique.

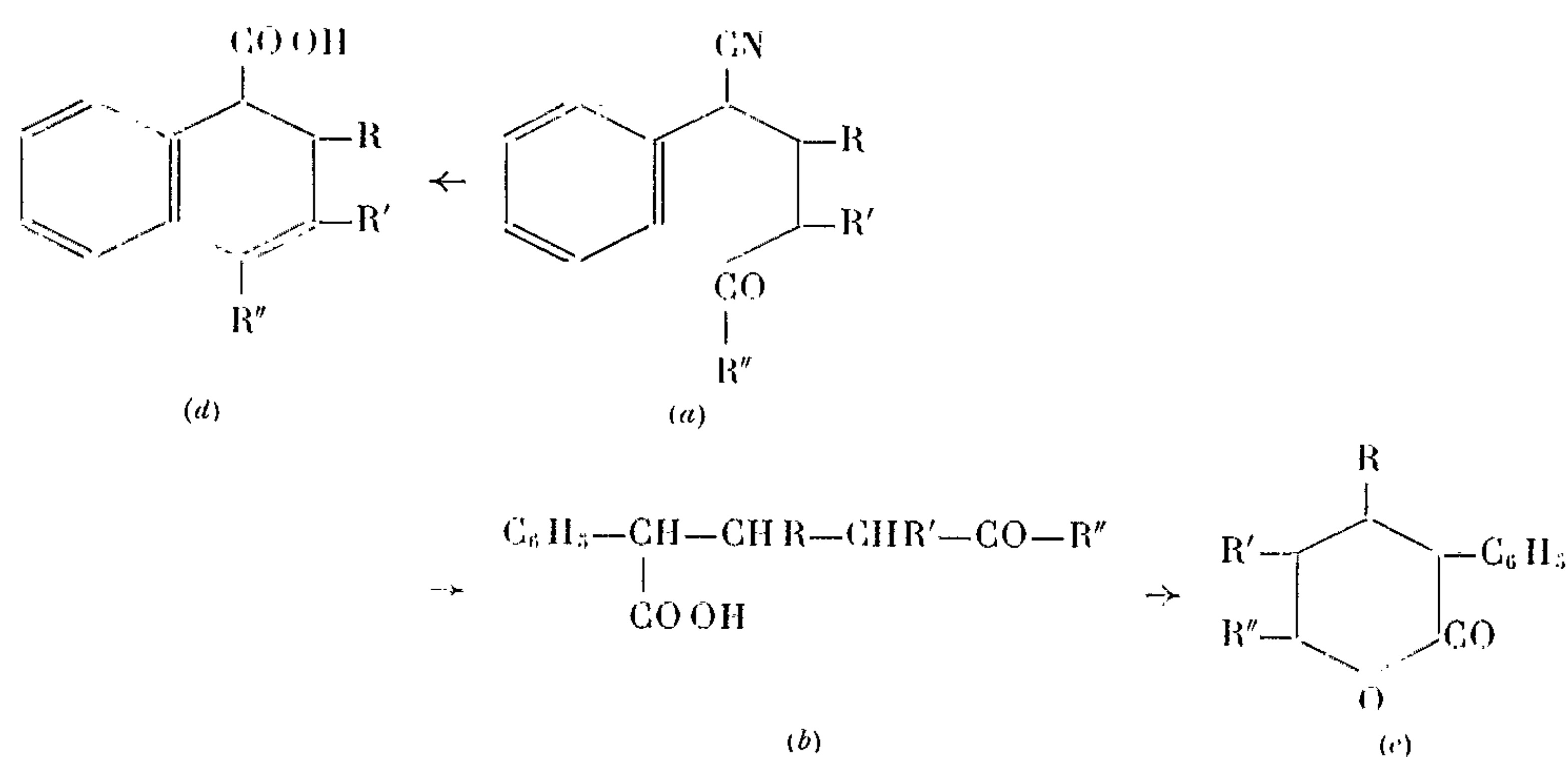
Les acides δ-cétoniques sont transformés en lactones (*c*) par hydrogénation des sels de sodium sous la pression atmosphérique en présence de nickel Raney comme nous l'avons déjà signalé ([3]); les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

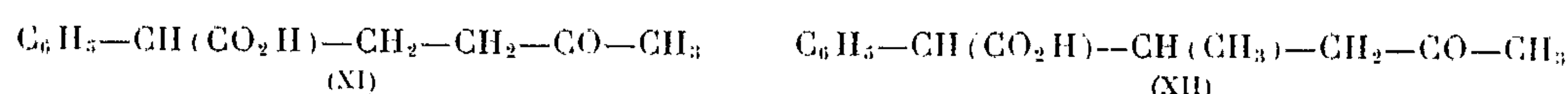
Acides δ-cétoniques.	Produits d'hydrogénation.	Rdt (%).
Acide diméthyl-3.4 oxo-5 phényl-2 hexanoïque (I*b*)........	(I*c*)	45
» oxo-5 diphényl-2.4 hexanoïque (II*b*)................	(II*c*)	54
» méthyl-4 oxo-5 diphényl-2.5 pentanoïque (III*b*)......	(III*c*)	62
» méthyl-3 oxo-5 diphényl-2.4 hexanoïque (IV*b*).......	(IV*c*)	56

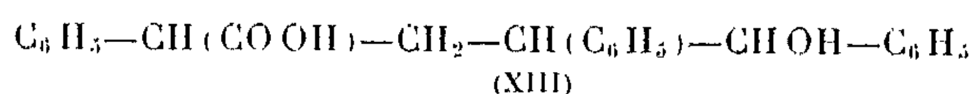
Acides δ-cétoniques.	Produits d'hydrogénation.	Rdt (%).
Acide diméthyl-3-4 oxo-5 diphényl-2.5 pentanoïque (V *b*)...	(V *c*)	87
» oxo-5 triphényl-2.4.5 pentanoïque (VI *b*)............	(XIII)	54
» oxo-5 phényl-2 hexanoïque (XI).....................	(XIV)	48
» méthyl-3 oxo-5 phényl-2 hexanoïque (XII)..........	(XV)	52

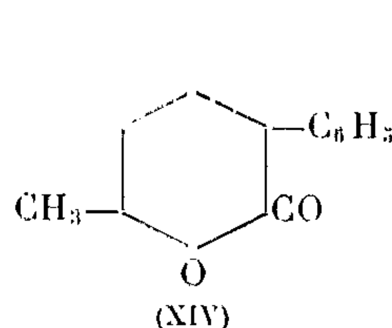
L'acide oxo-5 triphényl-2.4.5 pentanoïque (VI *b*) conduit par réduction à l'acide δ-alcool (XIII), tous les autres acides δ-cétoniques sont transformés dans les conditions expérimentales en lactones.

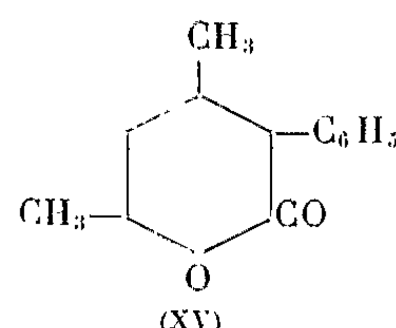


(I) $R = R' = R'' = CH_3$;
(II) $R = H$, $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_3$;
(III) $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$;
(IV) $R = R'' = CH_3$, $R' = C_6H_5$;
(V) $R = R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$;
(VI) $R = H$, $R' = R'' = C_6H_5$;
(VII) $R = CH_3$, $R' = R'' = C_6H_5$;
(VIII) $R = H$, $R' = COCH_3$, $R'' = CH_3$;
(IX) $R = H$, $R' = CO_2C_2H_5$, $R'' = CH_3$;
(X) $R = CH_3$, $R' = CO_2C_2H_5$, $R'' = CH_3$.









Triméthyl-4.5.6 *phényl*-3 *tétrahydropyrone*-2, $C_{14}H_{18}O_2$ (I *c*). — F 100° (éther de pétrole).

Méthyl-6 *diphényl*-3.5 *tétrahydropyrone*-2, $C_{18}H_{18}O_2$ (II *c*). — F 110° (alcool éthylique).

Méthyl-5 *diphényl*-3.6 *tétrahydropyrone*-2, $C_{18}H_{18}O_2$ (III *c*). — F 178-179° (alcool éthylique).

Diméthyl-4.6 *diphényl*-3.5 *tétrahydropyrone*-2, $C_{19}H_{20}O_2$ (IV *c*). — F 127° (éther de pétrole-benzène).

Diméthyl-4.5 *diphényl*-3.6 *tétrahydropyrone*-2, $C_{19}H_{20}O_2$ (V*c*).—F 167-173° (alcool éthylique).

Acide hydroxy-5 *triphényl*-2.4.5 *pentanoïque*, $C_{23}H_{22}O_3$ (XIII). — F 155° (éther de pétrole-benzène).

Méthyl-6 *phényl*-3 *tétrahydropyrone*-2, $C_{12}H_{14}O_2$ (XIV). — F 63° (alcool éthylique).

Diméthyl-4.6 *phényl*-3 *tétrahydropyrone*-2, $C_{13}H_{16}O_2$ (XV). — F 78° (éther de pétrole-benzène).

Les acides δ-cétoniques seront décrits dans une publication ultérieure, nous poursuivrons cette étude en examinant les causes de l'échec de la cyclodéshydratation des nitriles δ-cétoniques (*a*) en acides dihydronaphtoïques (*d*).

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) A. VIGIER et J. DREUX, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3598.

(2) C. BRADSHER, *Chem. Rev.*, 38, 1946, p. 447.

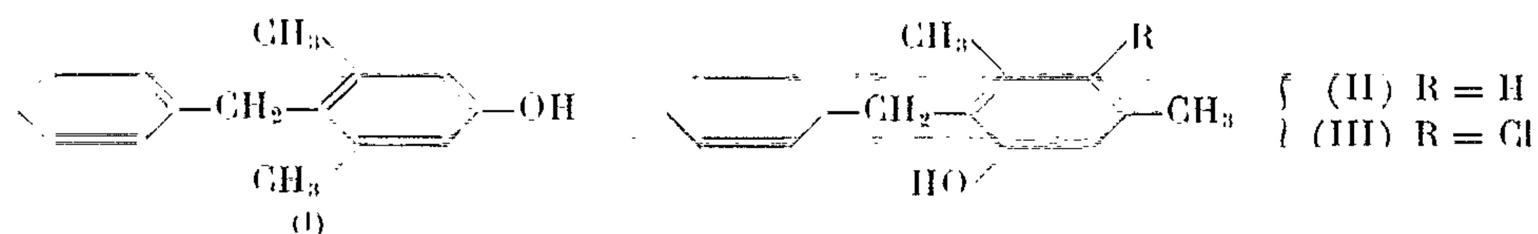
(3) R. LONGERAY et J. DREUX, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 754.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie,*
93, *rue Pasteur, Lyon,* 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la benzylation directe du métaxylénol symétrique.* Note de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Michel Sy** et **Michel Niel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que la benzylation directe du métaxylénol symétrique, que ce soit en présence de catalyseurs acides ou par l'intermédiaire du dérivé sodé, conduit à des mélanges de diméthyl-3.5 benzyl-2 phénol (produit principal) et de diméthyl-3.5 benzyl-4 phénol (produit secondaire).

Dans une publication antérieure (¹), nous avions montré que la benzylation de l'éther méthylique du métaxylénol symétrique, effectuée en présence de chlorure de zinc, se fait de façon prédominante en position *para* par rapport au groupement éther-oxyde, puisque, après déméthylation, on aboutit au diméthyl-3.5 benzyl-4 phénol (I). Toutefois, la preuve de la structure du composé (I) n'avait alors été apportée que par des voies indirectes, et il nous a paru souhaitable de la confirmer



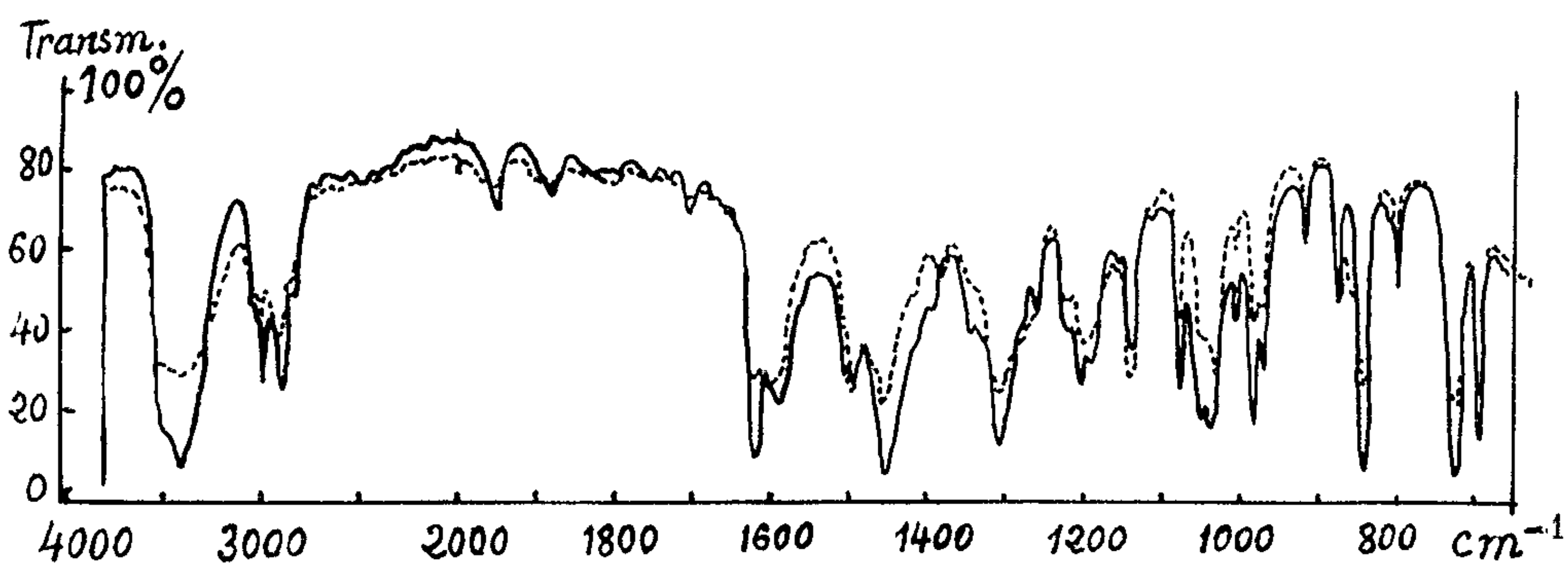
par une méthode directe; de plus, il était intéressant de savoir si cette orientation en *para* par rapport au groupement oxygéné prévaudrait également dans le cas d'une benzylation directe du métaxylénol symétrique lui-même. Nous avons effectué cette substitution directe de trois façons différentes :

1. *En présence de chlorure de zinc et d'un solvant :* On chauffe au reflux doux pendant 3 h une solution de 122 g du xylénol et de 126 g de chlorure de benzyle dans 1 l de chloroforme avec 160 g de Cl_2Zn anhydre finement pulvérisé. Après refroidissement, on traite la phase liquide par de l'eau, la lave avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, la sèche sur sulfate de sodium anhydre, et chasse ensuite le solvant. La distillation fractionnée du résidu fournit un produit de *monobenzylation* avec un rendement de 45 %, et un produit de *dibenzylation* avec un rendement de 25 %. Le produit de monobenzylation, $É_{20}$ 201-202°, fond vers 65-66° après trituration avec de l'éther de pétrole léger (É 35-75°); par recristallisation fractionnée dans ce même solvant, on constate que ce produit se résout en deux constituants : du *diméthyl*-3.5 *benzyl*-4 *phénol* (I), F 112°, identique au produit obtenu précédemment (¹) (environ 20 % du mélange), et du *diméthyl*-3.5 *benzyl*-2 *phénol* (II), F 77°, plus soluble que son isomère ($C_{15}H_{16}O$, calculé %, C 84,9; H 7,5; trouvé %, C 84,9; H 7,5). Le produit

de dibenzylation est une huile jaune pâle, très visqueuse, $É_{20}$ 271-272°, et qui doit être un mélange de plusieurs isomères ($C_{22}H_{22}O$, calculé %, C 87,4; H 7,3; trouvé %, C 87,3; H 7,2);

2. *En présence de* Cl_2Zn *et sans solvant :* On chauffe à 120° pendant 3 h un mélange de 122 g du xylénol et 126 g de chlorure de benzyle avec 160 g de catalyseur; après le traitement habituel, on obtient les mêmes fractions que dans le cas précédent, mais avec des rendements inférieurs;

3. *En présence du sodium dans le benzène :* On sode 122 g du xylénol en le chauffant au reflux au sein de 800 cm³ de benzène anhydre avec 23 g de Na; après refroidissement, on traite par 126 g de chlorure de benzyle et chauffe à nouveau au reflux pendant 5 h. Après refroidissement, on décompose les traces de Na en excès par de l'éthanol, verse dans l'eau, et traite la couche benzénique comme d'ordinaire. A la distillation, on obtient, avec 35 % de rendement, une fraction « dérivés monobenzylés » F 65-66°, et dont la recristallisation dans l'éther de pétrole conduit aux substances (I) et (II), et, avec 25 % de rendement, une fraction « dérivés dibenzylés », $É_{20}$ 271-272°.



Ainsi, que ce soit en présence de catalyseurs du type « acides de Lewis » ou, au contraire, par l'intermédiaire du dérivé sodé (réaction du type Claisen), la benzylation du métaxylénol symétrique conduit à un mélange de (II) avec un peu de (I); les spectres dans l'infrarouge confirment ce fait. Par exemple, dans la figure, la courbe en trait plein représente l'absorption du composé (II) pur, et la courbe en pointillé représente l'absorption du produit brut F 65-66° obtenu dans l'expérience 1. Quant à la structure de (II), elle a été vérifiée de la façon suivante : on benzyle le diméthyl-3.5 chloro-4 phénol (16 g) par du chlorure de benzyle (13 g) en présence de Cl_2Zn (20 g) au sein du chloroforme ou du chlorure de méthylène (100 ml) au reflux (4 h), ce qui fournit un composé $É_{40}$ 246-247° cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles incolores F 69°, qui ne peut être que le *diméthyl-*3.5 *benzyl-*2 *chloro-*4 *phénol* (III) ($C_{15}H_{15}OCl$, calculé %, C 73,0; H 6,1; Cl 14,4; trouvé %, C 73,0; H 6,0; Cl 14,6), à côté d'un peu de produit de dibenzylation, liquide visqueux, $É_{20}$ 274-275°

($C_{22}H_{21}OCl$, calculé %, C 78,6; H 6,3; Cl 10,5; trouvé %, C 78,5; H 6,4; Cl 10,4). Le composé (III), traité par l'alliage de Raney [70 g pour 24 g de (III)] au sein de la soude aqueuse à 10 % (650 ml, avec 200 ml d'éthanol) et à 70°, est déshalogéné, et fournit, avec 70 % de rendement, le composé (II) à l'état pur, F 77°. De la preuve absolue de la structure de (II), on déduit également la preuve de la constitution de (I).

(1) N. P. Buu-Hoï, M. Sy et G. Lejeune, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1707.

(Laboratoire de synthèse organique, C.N.R.S., à l'École Nationale Vétérinaire, Maisons-Alfort, Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérie cis-trans des styrylcétones. 2 et 2'-hydroxychalcones.* Note (*) de M. **Jean-François Miquel**, transmise par M. Max Mousseron.

Il a été précédemment montré que la configuration géométrique de certaines chalcones substituées peut se modifier sous l'influence de la lumière aux concentrations utilisées pour les mesures spectroscopiques ([1]).

La nature et la position des substituants peuvent modifier considérablement ces possibilités d'isomérisation. Pour un certain nombre de chalcones, les courbes obtenues dans des conditions normales, représentent l'absorption d'un mélange des isomères cis et trans en proportion variable, tendant vers un photoéquilibre.

Les chalcones orthohydroxylées présentent un intérêt particulier. Les relations étroites qui les unissent aux hétérocycles oxygénés naturels rendent particulièrement nécessaire l'étude de leur cyclisation. Dans ce sens Tirouflet et Corvaisier ont étudié récemment, par la technique polarographique, l'équilibre et la cinétique de la réaction hydroxy-chalcone — chromannone ([2]).

La structure géométrique, et plus spécialement les facteurs électroniques et stériques qui la déterminent peuvent être importants pour l'existence d'une chalcone sous la forme cyclique. L'hydroxy-2-chalcone (I), par exemple, se trouve sous la configuration cis au moment de sa cyclisation en sel de benzopyrilium. L'hydroxy-2'-chalcone (II) au contraire réclame la configuration trans pour passer à l'une ou l'autre des deux chromannones (phényl-2 : axial ou équatorial).

Cette Note présente les possibilités d'isomérisation des deux ortho-hydroxychalcones à la concentration 10 μg/ml dans l'éthanol.

L'absorption en lumière ultraviolette de I, mise en solution sous lumière orange (Philips PF. 723 E) est représentée par la courbe A de la figure 1.

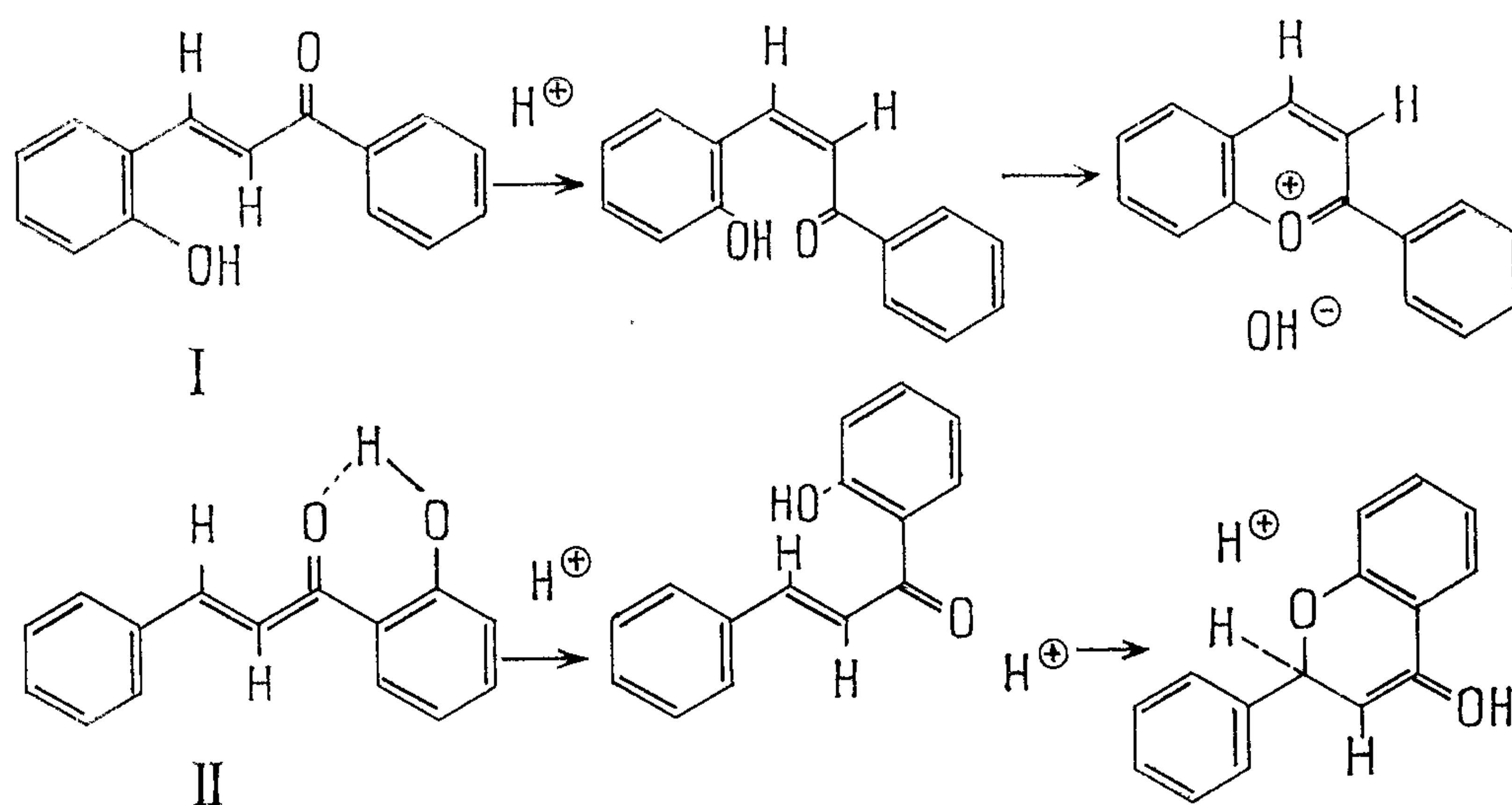
Selon la classification déjà utilisée ([1]) il n'existe pas sur la courbe A de bande I (220 mμ). La bande II (λ_M = 255 mμ, ε = 9 850) est due à la portion acétophénone, ou vinylphénylcétone, absorbant d'une manière indépendante; le substituant en position ortho provoque une non-coplanéité qui empêche la conjugaison du groupe benzal avec le reste de la molécule.

La bande III (λ_M = 300 mμ, ε = 14 700) est due à la résonance des électrons le long de l'ensemble de la molécule. Cette bande subit, par rapport à l'hydroxy-4-chalcone (λ_M = 346 mμ, ε = 21 800) un effet hypsochrome et hypochrome provoqué par l'absence de planéité.

Enfin la bande IV est celle qu'on retrouve chez les substances ortho-hydroxylées et dont l'origine quoique fréquemment discutée [([3]), ([4])] ne semble pas définitivement fixée.

L'encombrement produit par le groupe orthohydroxylé explique la présence d'une bande de type II et la faible intensité de la bande III, sans que la présence d'isomère cis ait besoin d'être envisagée. Par chromatographie sur papier acétylé (10 %) dans un système méthanol (4) eau (1) on n'obtient qu'une seule tache trans (R_f 0,48), l'isomère cis possédant dans ce système un R_f de 0,55. On peut conclure que la courbe A représente l'absorption de I sous la configuration trans.

Dans des conditions expérimentales déterminées on obtient la courbe B après 30 s d'irradiation. Les courbes C et D représentent respectivement des temps d'irradiation de 1 et 5 mn.



On note l'apparition progressive d'une bande de type I. La bande II ne varie pas, la non-planéité induite par le passage à la forme cis étant du même ordre de grandeur que celle induite par le substituant en position ortho. La diminution de l'intensité de la bande III correspond à la disparition progressive de la forme trans.

Pour une irradiation de 10 mn effectuée dans des tubes à essais en quartz de 15 mm de diamètre, cette isomérisation devient beaucoup moins importante aux concentrations supérieures à 50 µg/ml; à 500 µg/ml elle est réduite de moitié. Elle est presque nulle à 5 mg/ml.

Ce phénomène explique pourquoi la préparation de I et les cristallisations successives effectuées à la lumière du laboratoire conduisent à une forme trans pratiquement pure, alors que la formation d'isomère cis devient si aisée aux concentrations spectrophotométriques.

En présence d'acide chlorhydrique (0,1 ml. HCl 0,1 N/ml) le spectre d'absorption est identique à celui mesuré dans l'éthanol. L'isomérisation trans → cis sous l'influence d'une irradiation est également identique.

Le mécanisme de l'isomérisation cis → trans des chalcones 4-substituées a été étudié en solution aqueuse acide (5). Lorsqu'une solution alcoolique

de II portée au photoéquilibre par irradiation est conservée à l'obscurité, à la température ambiante, la proportion respective des isomères se modifie jusqu'à l'obtention de l'isomère trans pur (*fig.* 2). L'allure de la courbe est modifiée en présence de HCl. Dans des conditions similaires, le photoéquilibre de l'hydroxy-3-chalcone est stable.

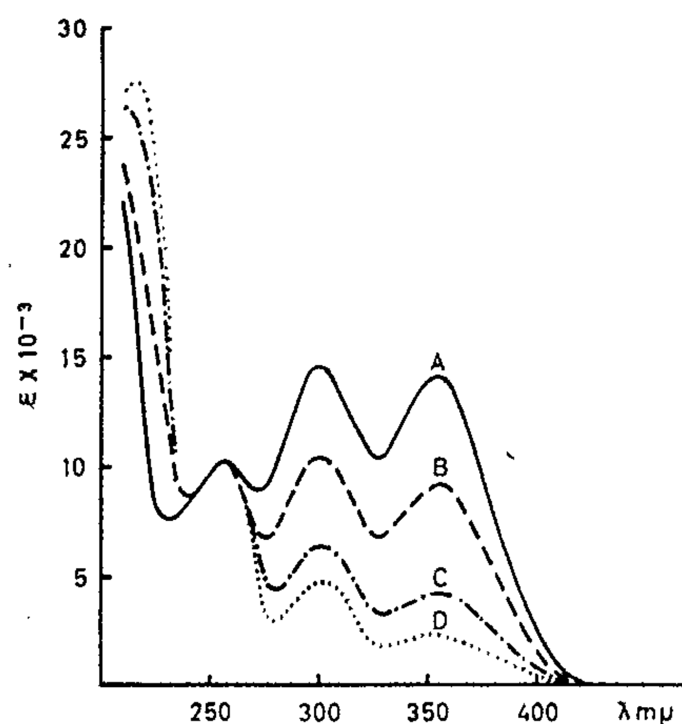


Fig. 1.

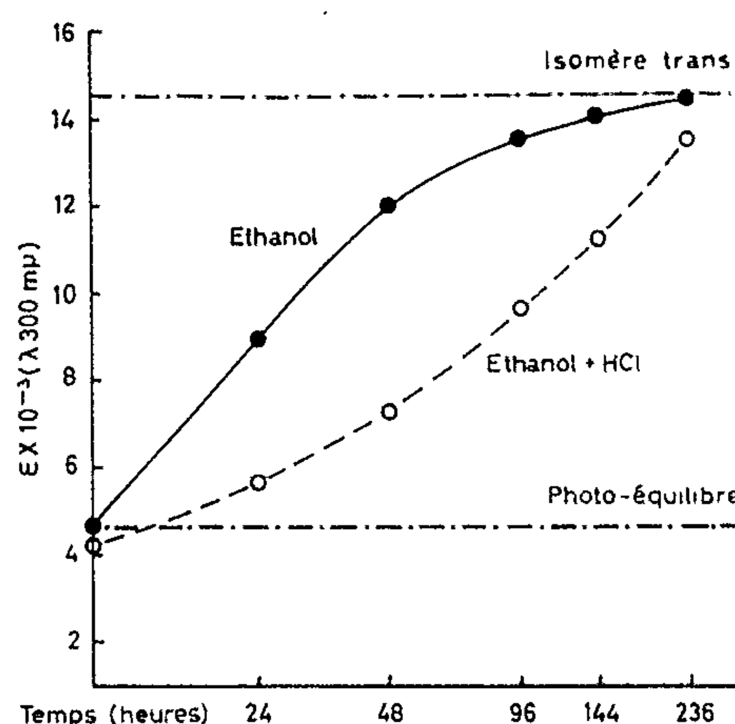


Fig. 2.

L'absorption ultraviolette de l'hydroxy-2'-chalcone (II) a été mesurée [(6), (7)]. Une bande du type I à 222 mμ ($\varepsilon = 12\,400$) correspond à celle de la benzalacétophénone. La bande principale III ($\lambda_M = 316$ mμ, $\varepsilon = 24\,000$) a subi un léger déplacement bathochrome par rapport à celui de la chalcone de base. L'intensité reste identique. La position et l'intensité de cette bande suggèrent une structure trans pure.

Un fort épaulement apparaît entre 340 et 360 mμ; il est identique en position à la bande IV précédemment étudiée sur l'hydroxy-2-chalcone.

Le spectre d'absorption est insensible à l'irradiation ultraviolette. Après 1 h le spectre reste inchangé. La présence de la liaison hydrogène entre le carbonyle et l'hydroxyle supprime les possibilités d'énolisation nécessaire à l'isomérisation (8).

Comme pour les para et métahydroxychalcones, l'*influence électronique des groupes hydroxyles, placés en position ortho sur les noyaux benzéniques, est donc déterminante pour l'existence de ces molécules sous l'une ou l'autre configuration.*

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) J. F. MIQUEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1369.
(2) J. TIROUFLET et A. CORVAISIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 540.
(3) R. A. MORTON et A. L. STUBBS, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 1347.
(4) R. J. MORRIS et W. R. BRODE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2487.
(5) D. S. NOYCE et M. J. JORGENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2525.
(6) C. ENEBÄCK et J. GRIPENBERG, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 866.
(7) L. JURD et R. M. HOROWITZ, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2561.
(8) J. SMITH et R. H. THOMSON, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 346.

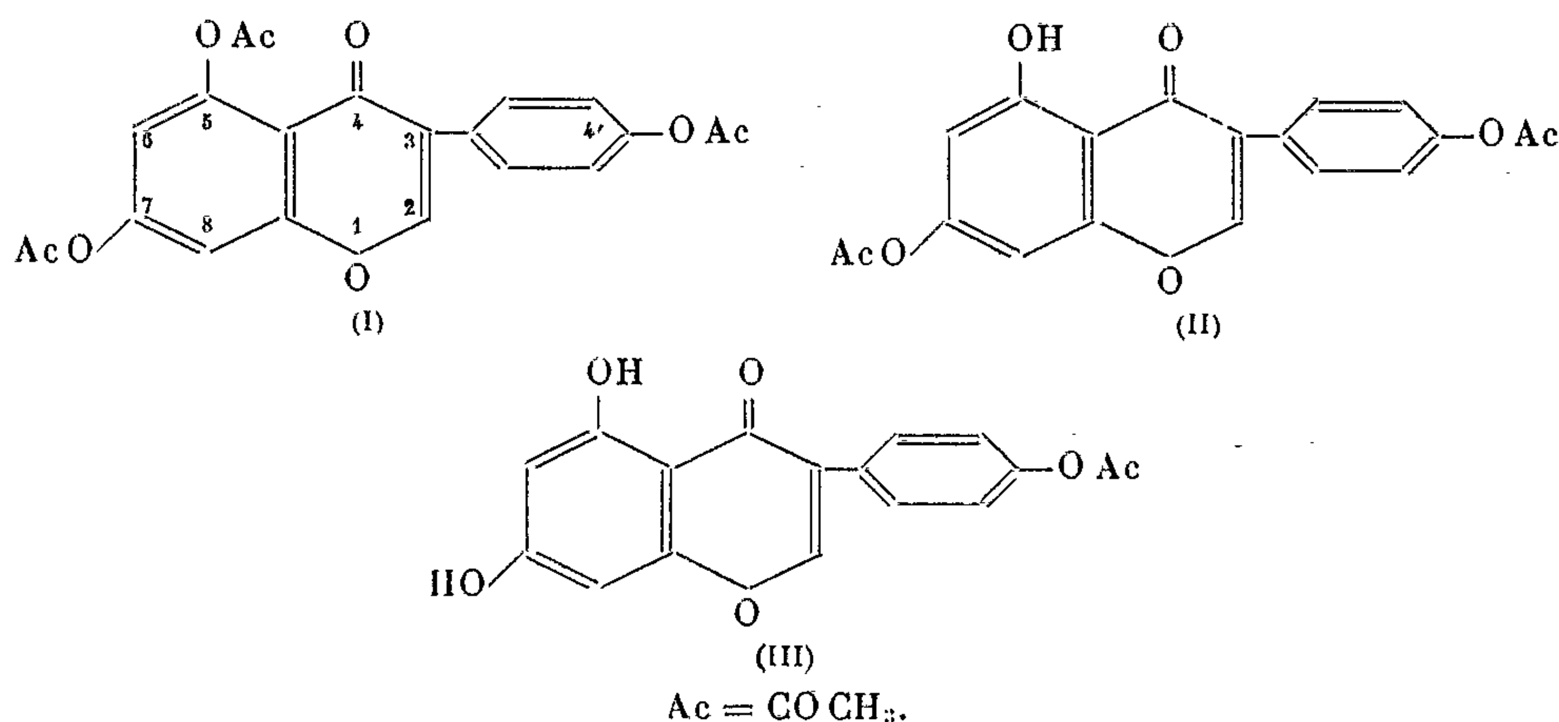
(*Institut de Pharmacologie de l'Université d'Upsala, Suède.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acétylation sélective de la génistéine.* Note (*) de Mme **Suzanne Heitz**, présentée par M. Roger Heim.

Des techniques appropriées nous ont permis de préparer deux nouveaux dérivés de la génistéine (trihydroxy-4'.5.7 isoflavone), à savoir, la monoacétyl-4' et la diacétyl-4'.7 génistéine, non encore décrites dans la littérature.

Dans le domaine des composés polyphénoliques de la série benzopyronique, l'acétylation sélective de certains hydroxyles présente un très grand intérêt car elle conditionne la synthèse ultérieure de divers constituants naturels, en particulier des dérivés *o*-alcoylés et des *o*-glucosides dont quelques-uns sont difficilement accessibles par les méthodes synthétiques classiques.

En ce qui concerne la génistéine, seul le dérivé triacétylé avait été décrit dans la littérature.



Ac = CO CH$_3$.

Ce dérivé peut être obtenu à la température du laboratoire par action de l'anhydride acétique sur la génistéine dissoute dans la pyridine. La cristallisation dans l'alcool à 95° donne des aiguilles blanches F 204-207° dont l'analyse correspond à la formule $C_{21}H_{16}O_8$ (calculé %, C 63,63; H 4,07; trouvé % C 63,70; H 4,04) (I).

En opérant comme l'a fait Shimokoriyama ([1]) dans le cas de l'apigénine (trihydroxy-4'.5.7 flavone), c'est-à-dire par dissolution de l'isoflavone dans la pyridine et addition de la quantité d'anhydride acétique juste nécessaire à l'acétylation de deux hydroxyles, agitation sous l'eau froide pendant 3 mn et précipitation dans l'eau, il se forme un dérivé acétylé fondant à 198-204° après cristallisation dans l'alcool à 95°. En nous basant sur ce point de fusion, nous pensions tout d'abord que cette technique aboutissait également au dérivé triacétylé, mais après mélange avec un échantillon authentique de ce composé, il s'est produit un abaissement du

point de fusion de plus de 10°. L'analyse élémentaire correspond à celle d'une génistéine diacétylée $C_{19}H_{14}O_7$ (calculé %, C 64,40; H 3,98; trouvé %, C 64,44; H 3,97).

Ce même dérivé a pu être obtenu par monodésacétylation de la triacétylgénistéine : 600 mg de triacétylgénistéine sont dissous à chaud dans 80 ml d'acétone anhydre. Après addition de 6 g de carbonate de potassium, on chauffe au bain-marie pendant 15 h. Le carbonate de potassium est séparé par filtration, l'acétone est évaporée et le résidu cristallisé de l'alcool à 95° (F 198-203°). Le point de fusion mélangé avec le triacétate de départ est également abaissé à 180-202°, alors que le point de fusion mélangé avec le diacétate obtenu par la méthode décrite plus haut ne présente aucun abaissement de température. L'analyse correspond bien à celle d'un diacétate de génistéine $C_{19}H_{14}O_7$ (calculé %, C 64,40; H 3,98; trouvé %, C 64,28; H 4,18). Les deux produits sont donc identiques.

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge des dérivés triacétylés et diacétylés sont différents. L'absence de bande dans la région de 3 000 cm^{-1} dans le cas du dérivé diacétylé nous induit à penser que l'hydroxyle libre est en position 5. En effet, les spectres des flavones n'ayant qu'un hydroxyle libre en position 5, du fait de la liaison hydrogène de celui-ci avec le carbonyle de l'hétérocycle, ne présentent dans cette région aucune bande caractéristique.

Alors que les bandes d'absorption dans l'ultraviolet de la triacétylgénistéine se trouvent, dans l'alcool absolu, à 248 et 305 mμ, la diacétylgénistéine voit ses bandes apparaître à 253 et 327 mμ. En présence de chlorure d'aluminium les deux maximums d'absorption du dérivé diacétylé se situent à 265 et 377 mμ; par contre, en présence d'acétate de sodium il ne se produit aucun déplacement. D'après Horowitz et Jurd ([2]), un tel effet bathochrome indiquerait pour les isoflavones la présence d'un hydroxyle libre en 5.

L'hypothèse émise plus haut est confirmée par l'obtention de la méthyl-5 diacétyl-4'.7 génistéine par action de l'iodure de méthyle sur le dérivé diacétylé dissous dans l'acétone, en présence de carbonate de potassium au bain-marie pendant 2 h. Le produit, cristallisé dans l'alcool, fond à 169-170° comme l'indique la littérature. Le point de fusion mélangé avec un échantillon de référence ne présente aucun abaissement de température. Le dérivé diacétylé que nous avons obtenu doit donc être de la diacétyl-4'.7 génistéine (II) ([3]).

En remplaçant dans l'opération précédente l'acétone par la méthyléthylcétone (É 85°), le produit d'acétylation obtenu, tout en fondant à 202-208°, se trouve être également différent du dérivé triacétylé de départ ($F_{\text{mélangé}}$ 164-187°) ainsi que du dérivé diacétylé ($F_{\text{mélangé}}$ 181-193°). L'analyse élémentaire de ce corps correspond à la formule d'un dérivé monoacétylé de la génistéine $C_{17}H_{12}O_6$ (calculé %, C 65,38; H 3,87; trouvé %, C 65,25; H 4,23).

Le spectre d'absorption infrarouge de ce dérivé est différent des spectres de la triacétyl et de la diacétylgénistéine. En particulier, à 3150 cm^{-1}, il apparaît une bande d'absorption qui correspond à un hydroxyle libre autre que celui situé en position 5.

Dans l'éthanol absolu, le spectre d'absorption ultraviolet de la monoacétylgénistéine présente une bande à 260 mμ. En présence de chlorure d'aluminium celle-ci est déplacée à 272 mμ, alors qu'en présence d'acétate de sodium, elle se trouve à 265 mμ. Comme nous l'avons vu, l'effet bathochrome en présence de chlorure d'aluminium peut être provoqué par l'hydroxyle libre en 5, alors que d'après Horowitz et Jurd (2), il ne se produit en présence d'acétate de sodium aucun déplacement sauf pour les composés ayant un groupement hydroxyle libre en position 7. D'après ces données, le dérivé monoacétylé aurait deux hydroxyles en 5 et 7 et serait donc l'acétyl-4′ génistéine (III).

La vérification de cette hypothèse a pu être apportée par la méthylation au moyen de l'iodure de méthyle dans l'acétone en présence de carbonate de potassium au bain-marie pendant 2 h. Nous avons ainsi obtenu, après cristallisation dans l'alcool à 80°, des paillettes (F 178-183°) dont la désacétylation aboutit à un produit F 266-271°. Les caractéristiques de ce corps correspondent à celles de la diméthyl-5.7 génistéine que Zemplen et coll. (4) ont préparée par hydrolyse du sophoricoside méthylé (4′-*d*-glucoside de la génistéine).

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) M. Shimokoriyama, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, 16, 1941, p. 284-291.

(2) R. M. Horowitz et L. Jurd, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2446-2449.

(3) D'après ces données, on peut supposer que la réaction de Jurd (5) que nous avons précédemment appliquée à la transformation de la triacétylgénistéine en méthyl-5 génistéine (6), s'effectue en réalité par l'intermédiaire de cette diacétyl-4′.7 génistéine.

(4) L. G. Zemplen, R. Bognar et L. Farkas, *Ber.*, 76 B, 1943, p. 267-272.

(5) L. Jurd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5531-5536.

(6) S. Heitz et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3575.

Mlle M. C. Jarreau a effectué les analyses élémentaires, Mme C. Houelle a procédé aux déterminations spectrales dans l'infrarouge, Mlle N. Piatek a réalisé les spectres dans l'ultraviolet.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum d'Histoire naturelle*, 63, *rue de Buffon, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Esquisse paléogéographique du Niger oriental depuis le Crétacé.* Note (*) de M. **Hugues Faure**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'histoire géologique de cette portion du bouclier africain conduit à admettre qu'au cours du temps se sont déplacés les dépressions et les bombements du socle qui contrôlent la répartition des zones de sédimentation, d'altération et d'érosion.

La corrélation et l'interprétation des successions lithostratigraphiques relevées sur un territoire très étendu conduisent à un nouveau schéma paléogéographique pour les régions situées entre le massif central saharien et le lac Tchad ([1]).

Avant le Crétacé un continent en voie d'érosion et d'aplanissement s'étendait sur l'ensemble du Niger méridional et central.

Au cours du Crétacé inférieur ce continent s'est trouvé graduellement recouvert de l'Ouest vers l'Est et du Nord au Sud par les dépôts continentaux du groupe du Tégama (« Continental intercalaire » supérieur). A cette époque le massif de l'Aïr n'existait pas à son emplacement actuel qui faisait partie d'un bassin à sédimentation continentale active. Les forêts de résineux se développaient autour d'un paysage de marais fréquentés par les Dinosaures et où débouchaient des fleuves puissants, mais irréguliers.

Au Cénomanien la transgression marine venant du Nord-Ouest s'est avancée progressivement sur les dépôts précédents; la succession des faunes d'Ammonites (*Neolobites, Nigericeras, Pseudotissotia*) est la même qu'au Fezzan jusqu'au Turonien inférieur, époque où la liaison entre la Mésogée saharienne et l'océan du golfe de Guinée est réalisée. Vers l'Est, la mer était limitée au Sud du Djado et n'a pas pénétré dans l'actuelle République du Tchad.

Au Coniacien la mer de la Bénoué a encore laissé des dépôts chimiques à Ammonites (*Tissotia*) dans la fosse de Termit, mais la régression marine est ensuite assez rapide et le Sénonien supérieur, bien que géographiquement transgressif vers l'Est, comprend surtout des grès à végétaux d'origine continentale : au Maestrichtien la mer s'est déplacée loin à l'Ouest et au Sud.

Le continent resté émergé est intensément altéré au cours de l'Éocène, tandis que la mer voisine, au Nord du Tibesti et au Niger occidental, reçoit une sédimentation surtout chimique.

Après l'Éocène la zone de sédimentation essentiellement détritique s'étend au Sud du Niger, alors que le Nord du pays est soulevé avec le massif central saharien qui poursuit son émersion commencée vers la fin du Crétacé supérieur. Une érosion vigoureuse de ce massif laisse à nu des roches saines après avoir enlevé un épais manteau d'altération dont les matériaux nourrissent les faciès sidérolithiques du « Continental terminal ».

L'érosion se continue au cours des cycles climatiques du Quaternaire et les anciens dépôts du Tertiaire sont eux-mêmes profondément entaillés après un soulèvement qui a pour contrepartie l'enfoncement de la cuvette tchadienne actuelle où les formations quaternaires sont épaisses.

Toutes ces fluctuations des domaines de sédimentation (marine ou continentale), d'altération et d'érosion se font d'une manière progressive et s'expliquent par de vastes mouvements de bascule du substratum qui semblent refléter le passage d'ondes épeirogéniques affectant le vieux bouclier africain et responsables du déplacement des synéclises et des antéclises dans l'espace au cours du temps.

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) Les faits qui ont conduit à cette interprétation, ainsi que l'importante bibliographie qui s'y rattache se trouvent dans : H. FAURE, *Reconnaissance géologique des formations post-paléozoïques du Niger oriental*, B. R. G. M., 1962, Dakar, 600 pages multicopiées.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne*
et *Bureau de Recherches Géologiques et Minières*.)

GÉOLOGIE. — *Le Pharusien à Stromatolites du Nord-Ouest de l'Ahaggar.* Note de MM. **Jean Fabre** et **Jean-Michel Freulon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le coin Nord-Ouest de l'Ahaggar, entre l'Adrar Ahnet et le Tanezrouft, c'est-à-dire dans la partie méridionale de la feuille au 500 000e de Ouallen, le Pharusien comporte des formations sédimentaires, souvent non métamorphiques, ou sans métamorphisme régional appréciable. Ce sont, de bas en haut :

— les quartzites de l'Ahnet, très massifs, que surmonte une série de pélites et de quartzites;

— une formation à calcaires, pélites et quartzites. Les calcaires contiennent des stromatolites;

— une formation volcanique, coulées, tufs, brèches, comportant essentiellement des rhyolites.

Ces formations sont plissées et traversées par des granites post-tectoniques, eux-mêmes recoupés par des microgranites tardifs. Le tout est recouvert en discordance par la série détritique pourprée de l'Ahnet, attribuée à l'Infracambrien, elle-même surmontée en discordance par les grès et conglomérats blancs du Cambro-Ordovicien.

Le caractère non métamorphique de l'ensemble et, en particulier, des calcaires, a fait, qu'en bien des points, cette formation a été rapportée à la série pourprée. En fait, son extension est considérable et, loin de représenter une anomalie dans le Pharusien, ou un faciès latéral des quartzites de l'Ahnet, elle paraît constituer un élément essentiel et un excellent repère à la partie supérieure de cette unité du Précambrien. Elle s'étend tout au long de l'Adrar Ahnet, sur une cinquantaine de kilomètres du Sud au Nord, jusque dans le « golfe d'Adoukrouz ». On la retrouve, 80 à 100 km à l'Ouest, dans le Sud de l'Aseg'rad, où nous l'avons suivie, de l'Adrar Ougedda jusqu'à plus de 60 km au Sud, offrant la même coupe, les mêmes niveaux repères et des *Collenia* très semblables [1].

On observe en général la succession suivante :

— à la base, reposant sur les « quartzites de l'Ahnet », une série de pélites et de quartzites lités, avec des niveaux de quartzites finement rubanés et des quartzites hématitiques qu'on suit généralement sur de longues distances. Cette formation, épaisse de plusieurs centaines de mètres, est le plus souvent recouverte par de grandes terrasses quaternaires;

— la formation à calcaires, pélites et quartzites, est, dans le détail, très variée : épaisse en moyenne de 200 à 300 m, elle débute par les horizons calcaires à Stromatolites : calcaires cristallins et calcaires fins, alternant avec des calcaires bréchiques et des calcaires gréseux, les Stromatolites

en étant un des traits caractéristiques. Déjà signalés par M. Lelubre en 1951, dans le « golfe d'Adoukrouz » [2], ces formes, du groupe des *Collenia*, s'y présentent en bancs continus ou récifs lenticulaires de 1 à plusieurs centaines de mètres de largeur. Latéralement, celles-ci peuvent passer à des bancs de calcaires zonés. Ces structures disparaissent au voisinage du granite, mais la cartographie détaillée permet d'établir, sans ambiguïté, qu'il s'agit bien de la même formation.

Vers le haut, apparaissent, dans la série de phyllades, des calcaires verts rubanés et des quartzites hématitiques constants sur plus de 100 km. Des quartzites à épidote, des schistes verts apparaissent à ce niveau aussi bien en bordure de l'Adrar Ahnet que dans le golfe de l'Aseg'rad;

— à la partie supérieure, une formation volcanique de plusieurs centaines de mètres, avec des coulées, des tufs et des brèches, comportant essentiellement des rhyolites, et quelques intercalations de quartzites fins et de jaspes.

La formation à Stromatolites apparaît dans une série d'anticlinaux aigus : dans l'Aseg'rad, comme dans l'Ahnet, ces anticlinaux dissymétriques sont souvent déversés à l'Ouest, avec un flanc occidental laminé; à l'extrémité Nord de l'Adrar Ahnet, la série à calcaires semble chevauchée par la grande masse des quartzites. En bordure de l'Ahnet, comme le long de l'Adrar Ougedda, une zone d'écrasement paraît souligner un grand accident subméridien. Toutes ces structures ont été arasées par la pénéplation qui a précédé l'accumulation de la série pourprée.

Ces plis de type souple contrastent avec les déformations plus lourdes et l'écaillage qui semble caractériser les quartzites de l'Ahnet. Au cours de cette phase de plissement, ceux-ci paraissent s'être déjà comportés comme un socle rigide, tandis que les formations supérieures, serrées entre ces blocs, se déformaient plastiquement. Nulle part, nous n'avons trouvé de minéraux ou de schistosité généralisée indiquant que ces déformations se sont produites sous une surcharge importante.

L'injection des roches éruptives à amphiboles qui s'insinue entre les couches, sautant parfois d'un banc à l'autre, a eu lieu avant tout plissement. Soulignons qu'il s'agit bien de sills et non d'interstratifications d'amphibolites auxquelles on pourrait attribuer une origine para.

Les granites, roses ou blancs, à amphibole, traversent, sans les déranger de façon notable, les bancs calcaires, dont on retrouve des enclaves au sein du massif. Les phénomènes de métamorphisme de contact se limitent, en général, à une décoloration et à un plissotement de la roche (ainsi qu'une rubéfaction des pélites associées) et, parfois, une frange amphibolique. Les filons hydrothermaux sont exceptionnels.

En résumé, nous trouvons là, dans le Pharusien du Nord-Ouest de l'Ahaggar, une série, souvent exempte de métamorphisme, à quartzites, calcaires et roches volcaniques. Les calcaires à *Collenia* constituent un niveau très constant qu'on devrait retrouver en d'autres points de l'Ahaggar.

Rien ne permet, pour l'instant, d'attribuer à ces dépôts une origine plutôt lacustre que marine [(2), (3)].

Ces formations ne sont pas assimilables au Précambrien III du Maroc, en dépit de l'association, dans l'un et l'autre cas, de formations volcaniques et de calcaires à *Collenia*; ceux-ci sont d'ailleurs de formes différentes. Enfin, la série de l'Ahaggar est antérieure à la dernière phase de plissement et de montée des granites précambriens. En revanche, ces formations et, en particulier, la série volcanique supérieure, tant par leur position que par leur degré de métamorphisme — souvent très faible lorsqu'elles ne sont pas traversées par des granites — présentent de notables analogies avec certaines séries, tantôt attribuées au Pharusien, tantôt qualifiées « d'intermédiaires » dans le reste du massif : par exemple, le Nigritien de R. Karpoff, la Série de Tiririne de J. Blaise ou celles décrites récemment par M. Gravelle (4).

(1) M. Moussu nous signale qu'il avait remarqué ces *Collenia* dès 1961 à l'Ouest de l'Adrar Ougedda (comm. or.).

(2) M. Lelubre, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1951, p. 88; *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1961, 7e série, t. 3 1952, p. 121.

(3) G. Choubert, J. Hindermeyer et H. Hollard, *Notes Serv. Géol. Maroc*, no 95, 1952.

(4) M. Gravelle, *Bull. Soc. géol. France*, 7e série, t. 3, 1961, p. 143.

(Centre National de la Recherche Scientifique.)

GÉOLOGIE. — *Note préliminaire sur les « granulites » des Deux-Sèvres.* Note de M. **Michaël Dhoste**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les analyses pétrographiques et chimiques montrent que les granulites γ^1 de la feuille de Bressuire au 1/80 000e appartiennent à la famille des granites calco-alcalins monzonitiques et qu'elles peuvent être subdivisées en deux groupes distincts.

Les granulites γ^1 occupent une vaste superficie sur la moitié Ouest de la feuille de Bressuire au 1/80 000e [(1), (2)]. On peut y distinguer trois grands ensembles : la bande granulitique des Deux-Sèvres (granulite de Bressuire), le massif de Parthenay et le massif de Neuvy-Bouin.

L'étude qui suit concerne la partie de la granulite de Bressuire située au Sud d'une ligne Beaulieu-Bressuire-Chiché, le massif de Parthenay et la partie du massif de Neuvy-Bouin située au Nord et à l'Est d'une ligne La Chapelle-Saint-Étienne, Hérisson, Azay-sur-Thouet.

Les granulites de Bressuire et de Parthenay sont des roches leucocrates à quartz subautomorphe et à deux micas. Leur composition minéralogique est la suivante : quartz, microcline, oligoclase An 20-25, muscovite, biotite (pennine), apatite, zircons, perthites, myrmékites. Si la granulite de Bressuire montre une texture équante à grain moyen, bien calibré, avec fréquemment un développement remarquable de la muscovite, la granulite de Parthenay, grossièrement grenue, présente toujours des traces de cataclase qui lui confèrent une texture planaire. La déformation, faible au cœur du massif, s'accentue vers ses bordures Est et Ouest donnant naissance à deux zones mylonitiques qui forment le contact de ce massif avec le Briovérien métamorphique (1).

Le massif de Neuvy-Bouin montre trois faciès principaux. Sa bordure Nord constitue un ensemble largement porphyroïde à biotite et quartz granulitique, qui répond à la composition minéralogique suivante : quartz, microcline fortement perthitique, oligoclase An 20-25, biotite (pennine), apatite, zircons, myrmékites. Les phénoblastes de microcline sont englobés dans une matrice grenue où s'individualisent des quartz globuleux formés de plusieurs gros individus accolés. Les perthites sont très évoluées. Au Sud de Fenery et jusqu'à Azay-sur-Thouet, la roche se charge en muscovite en même temps que les phénoblastes voient leur taille et leur fréquence diminuer : ceci semble constituer un caractère assez général. Enfin une zone tectonisée dessine sur la bordure Est du massif de Neuvy-Bouin une bande allongée sur une dizaine de kilomètres, entre les massifs à amphiboles de Moncoutant et du Tallud, et dont la largeur ne dépasse pas 2,5 km. Jusqu'au Sud de Saint-Germain-de-Longue-Chaume, il s'agit d'une déformation des termes porphyroïdes à biotite et à deux micas, puis on passe à un faciès déformé non porphyroïde et à biotite seule (Faciès La Rochard) (3).

Onze analyses chimiques ont été réalisées sur ces granulites ([3]). TRV 10-BOI 11 : bande granulitique de Bressuire; PTN 7-AML 9 : massif de Parthenay; CLS 12-SAB 13-AML 14-AML 15-ADY 16-FNY 17 : massif de Neuvy-Bouin.

	C. I. P. W.-Lacroix.				Paramètres de Niggli.						
	p.	*q.*	*r.*	*s.*	*si.*	*al.*	*alk.*	*c.*	*fm.*	*k.*	*mg.*
TRV 10...	I	'4	(1) 2	3 (4)	399,7	43,4	35,8	7,6	13,2	0,40	0,27
BOI 11...	I	'4	(1) 2	3 (4)	429,8	43,8	38,9	7,0	10,2	0,40	0,34
PTN 7...	I	3	2	3'	432,4	45,8	38,3	9,5	8,4	0,43	0,16
AML 9...	I	'4	(2) 1	3 (4)	421,0	44,5	37,6	8,3	9,7	0,40	0,28
PPR 6...	I	3 (4)	1 (2)	3	458,9	43,0	38,5	5,9	12,6	0,47	0,35
CLS 12...	I'	3'	2	3	302,9	38,6	28,9	10,7	21,7	0,47	0,54
SAB 13...	I'	3 (4)	2	3	320,3	40,4	29,0	12,0	18,7	0,46	0,54
AML 14...	I'	'4	2	3	344,4	40,0	29,4	7,9	22,6	0,45	0,57
AML 15...	I'	4	2	3'	338,3	38,9	29,7	13,8	16,7	0,43	0,60
ADY 16...	I'	4	2	3'	328,7	40,2	28,9	13,2	17,7	0,43	0,63
FNY 17...	I	3 (4)	2	3	385,7	47,7	28,9	8,4	14,9	0,46	0,45

Les paramètres C. I. P. W. Lacroix montrent que les granulites de Bressuire et de Parthenay sont des granites calco-alcalins monzonitiques; toutefois les valeurs de *r* (PTN 7 mis à part) indiquent une certaine tendance

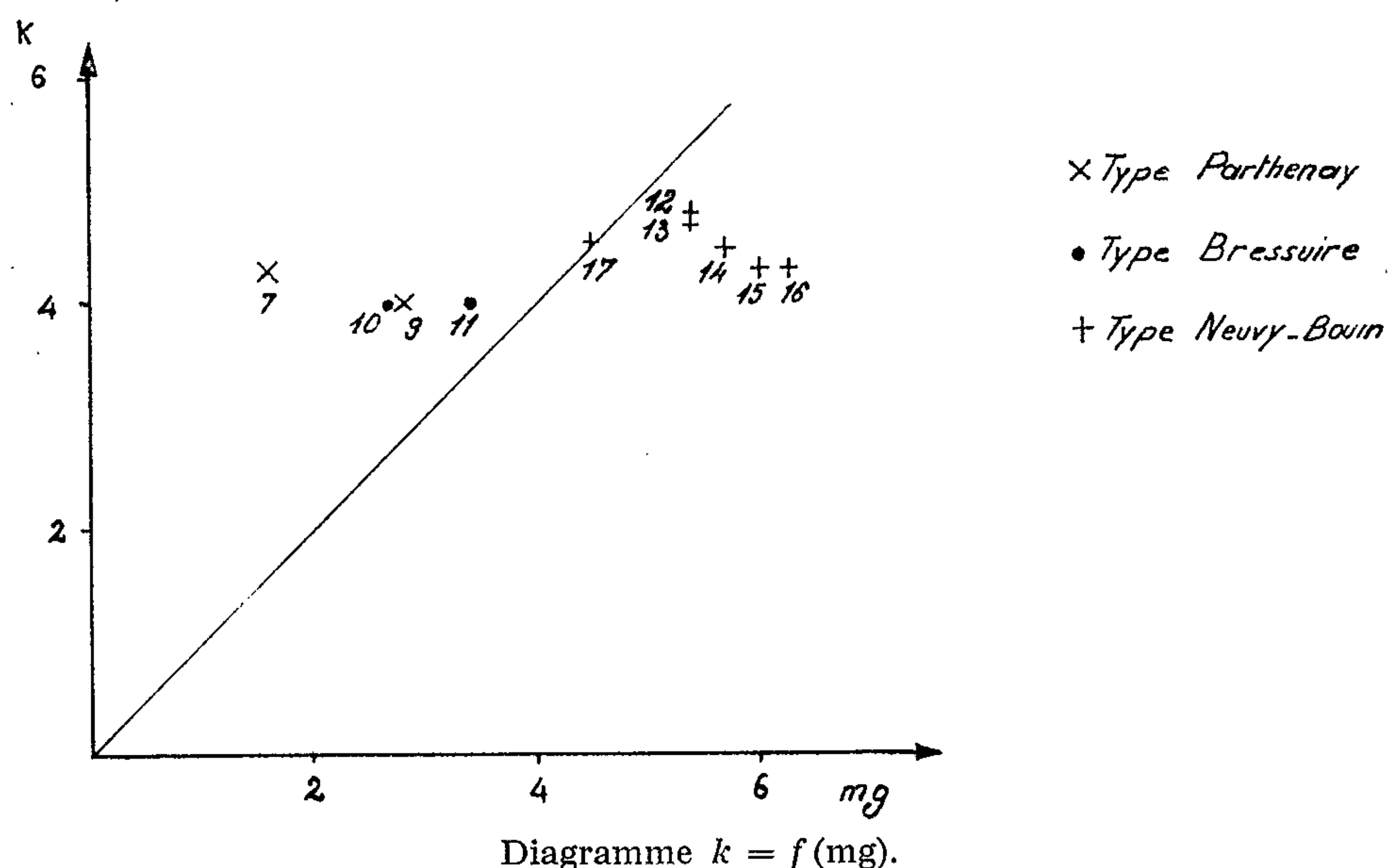


Diagramme $k = f(\text{mg})$.

alcaline qui provient de ce que l'albite virtuelle a été comptée dans le plagioclase alors qu'elle doit être en grande partie comptée dans le microcline qui montre, dans le massif de Parthenay, de larges perthites. Ainsi ces granites ne sont-ils alcalins que chimiquement.

Parallèlement aux analyses chimiques, onze analyses planimétriques de la granulite de Bressuire ont été calculées ([3]) qui conduisent à un type moyen défini par les indices suivants : SAT, + 38; COL, 6;

FELDS, 42. Ces indices correspondent à la composition modale suivante : Qz., 31,35 %; Feldsp. Alc., 22,63 %; Pl., 31,35 %; Mu., 6,33 %; Bi., 4,7 %; Access., 1,37 %. L'indice feldspathique confirme bien l'appartenance de la granulite de Bressuire à la famille des granites calco-alcalins monzonitiques.

Les granulites de Neuvy-Bouin sont aussi des granites calco-alcalins monzonitiques. Leurs paramètres de Niggli les font dériver d'un « magma granitique » alors que les granulites type Bressuire et Parthenay dériveraient d'un « magma leucogranitique ».

Si l'on porte sur un diagramme $k = f(mg)$ les différentes valeurs des paramètres k et mg de Niggli, on observe que les points représentatifs des granulites de Bressuire et de Parthenay d'une part, et des granulites de Neuvy-Bouin d'autre part, se répartissent de part et d'autre de la droite $k = mg$, respectivement dans les zones $k > mg$ et $k < mg$. La valeur de k reste à peu près constante et c'est dans la variation de mg à k constant qu'il faut voir la différence entre ces deux groupes de granites, très proches, par ailleurs, pétrographiquement et chimiquement.

En conclusion, les granulites de Bressuire, Parthenay et Neuvy-Bouin sont des granites calco-alcalins monzonitiques, qui, de par leurs paramètres de Niggli dériveraient d'une même « roche moyenne », les types de Bressuire et de Parthenay représentant, dans l'hypothèse de Niggli, des termes issus d'une « différenciation magmatique » plus accentuée.

(1) G. MATHIEU, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, nº 51, 239, 1953, p. 52-55.
(2) G. MATHIEU, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, nº 55, 253, 1957, p. 5-8.
(3) M. DHOSTE, *D. E. S. Géologie*, Fac. Sc. Poitiers, 21 juin 1961.

(Laboratoire de Géologie de Poitiers.)

OCÉANOGRAPHIE. — *Au sujet d'une méthode colorimétrique de dosage de l'oxygène dissous dans les eaux de mer.* Note (*) de M. **Alexandre Ivanoff**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les bouteilles de prélèvement utilisées par l'auteur pour l'étude de certaines propriétés optiques des eaux de mer ont été légèrement modifiées de manière à permettre l'injection de réactifs chimiques à l'intérieur de ces bouteilles. Utilisant la méthode de Winkler, on peut terminer le dosage de l'oxygène dissous par voie colorimétrique, ce qui est commode à bord d'un navire océanographique.

Nous avons décrit [1] les bouteilles de prélèvement que nous utilisons pour l'étude de certaines propriétés optiques des eaux de mer; l'échantillon d'eau ne s'y trouve qu'au contact de verre, de « plexiglass », et de caoutchouc, et reste à l'abri de l'air durant les mesures ultérieures. En munissant l'une des faces terminales de ces bouteilles de pastilles de caoutchouc (*fig.* 1), il devient possible d'injecter à l'aide d'une seringue hypodermique des réactifs à l'intérieur de la bouteille. La pression ainsi produite soulève légèrement les faces terminales, ce qui permet à un volume égal d'eau de s'échapper. Mais la solution reste à l'abri de l'air.



Fig. 1.

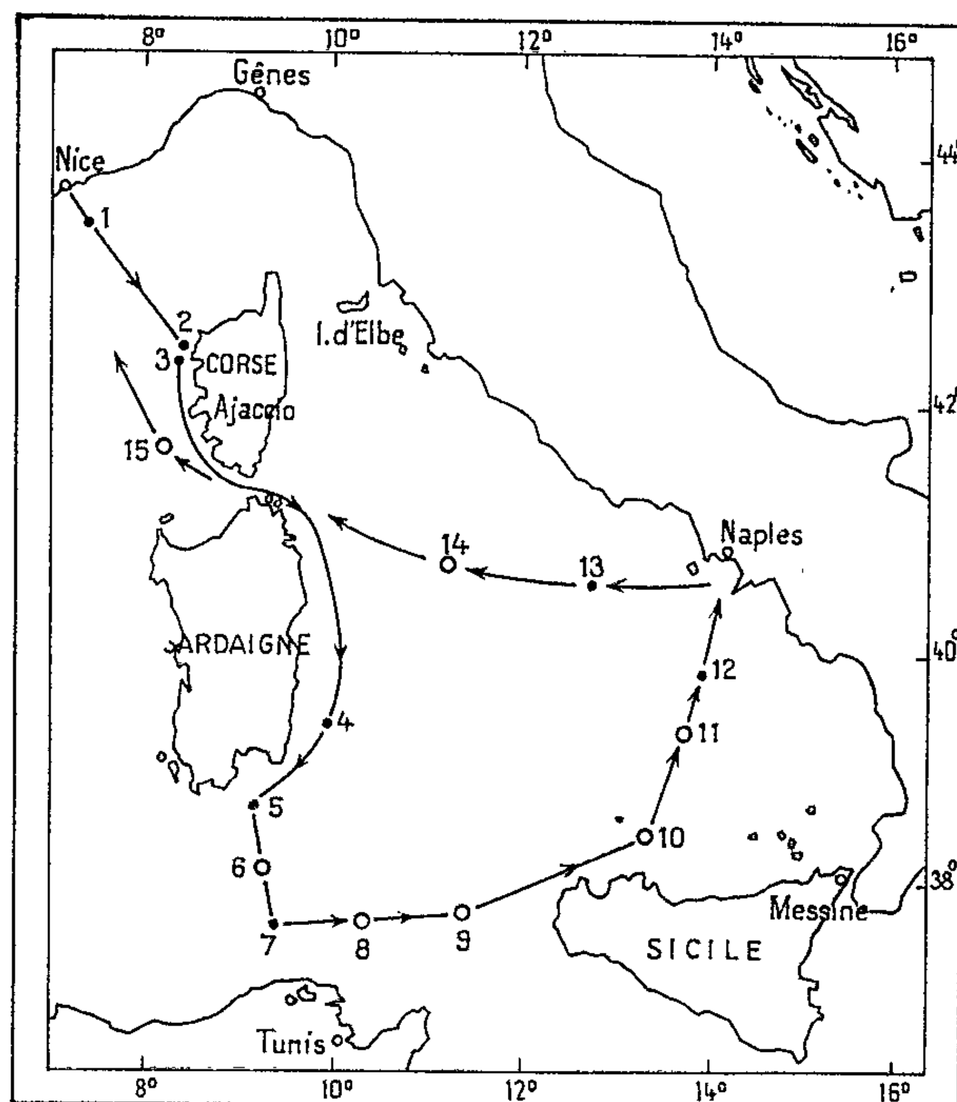


Fig. 2.

Fig. 1. — L'une des faces terminales de la bouteille de prélèvement est en « plexiglass » et comporte à sa périphérie six pastilles de caoutchouc qui permettent d'injecter à l'aide d'une seringue hypodermique des réactifs à l'intérieur de la bouteille. Chaque pastille peut être transpercée au moins une dizaine de fois. Leur position périphérique permet d'éclairer la bouteille suivant son axe, soit pour les mesures de diffusion ou de fluorescence, soit pour les dosages colorimétriques.

Fig. 2. — Mission de mars-avril 1961 à bord de la *Calypso*. Les mesures d'oxygène dissous ont été faites aux stations n°s 6, 8, 9, 10, 11, 14 et 15.

Si les réactifs injectés libèrent une substance colorée, le dosage peut être terminé par voie colorimétrique, en introduisant la bouteille de prélèvement elle-même dans le colorimètre.

Nous avons appliqué la méthode au dosage de l'oxygène dissous, pour lequel on utilise en général la méthode de Winkler ([2]), consistant à libérer une quantité d'iode proportionnelle au volume d'oxygène dissous, et à doser cet iode par une solution de thiosulfate de sodium. Au lieu de cette dernière opération, nous avons dosé l'iode colorimétriquement (à 546 mμ).

Les premières mesures furent effectuées en mars et avril 1961 au cours d'une croisière à bord de la *Calypso* en Méditerranée occidentale. La figure 2 montre l'itinéraire de cette croisière et les sept stations n[os] 6, 8, 9, 10, 11, 14

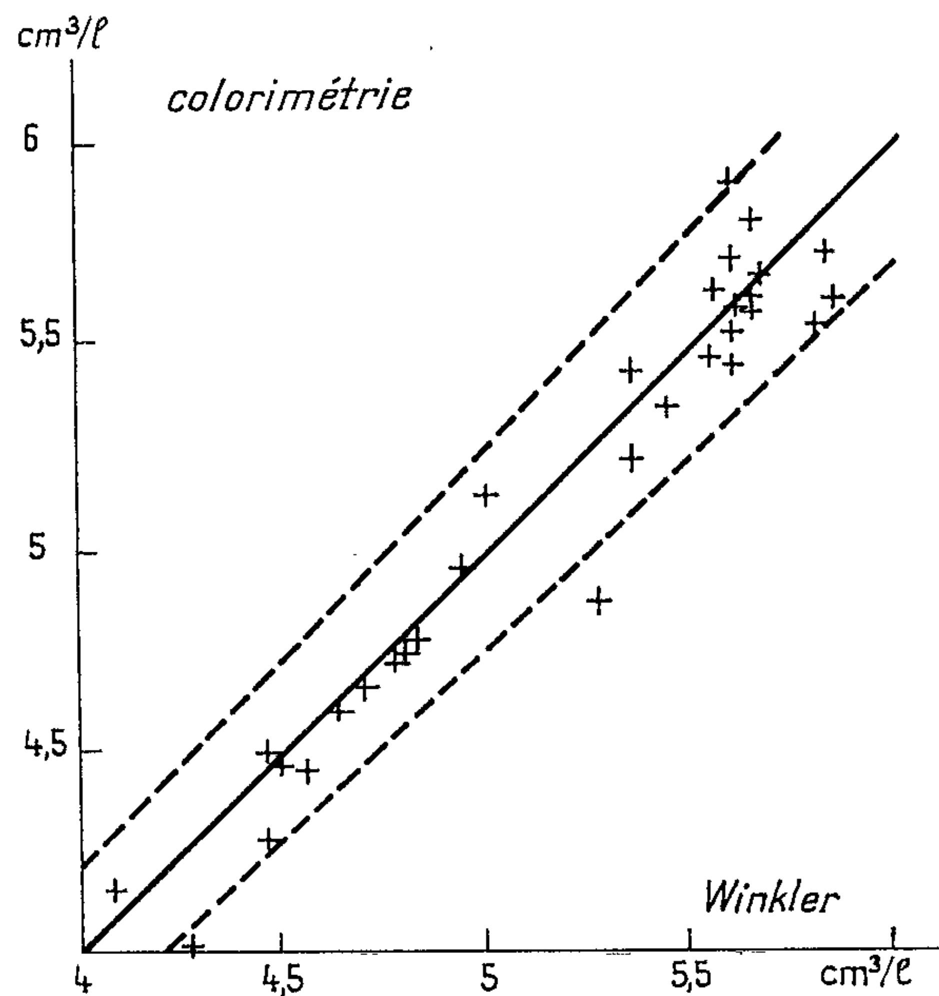


Fig. 3. — Comparaison des résultats obtenus par la méthode classique de Winkler (mesures faites par M. I. E. Baird, du laboratoire marin d'Aberdeen) et par la méthode colorimétrique, aux mêmes stations et aux mêmes profondeurs, mais sur des échantillons différents. Les deux droites en trait discontinu représentent des écarts de ± 5 %.

et 15 où ont été faites les mesures d'oxygène dissous, d'une part par la méthode de la présente Note, et d'autre part, pour les faibles profondeurs, par la méthode classique de Winkler. Ces dernières mesures ont été faites par M. I. E. Baird, du laboratoire marin d'Aberdeen. La figure 3 permet de comparer les résultats obtenus par ces deux méthodes, aux mêmes stations et aux mêmes profondeurs, mais sur des échantillons différents. Malgré cette dernière circonstance, le désaccord n'excède en général pas ± 3 %.

La figure 4 fournit les résultats obtenus aux sept stations sus-mentionnées, les croix correspondant à la méthode colorimétrique et les cercles à la méthode de Winkler classique. Certaines mesures faites par voie colorimétrique ont été recommencées deux ou même trois fois sur

des échantillons différents prélevés à la même profondeur, pour juger de la dispersion des résultats.

La technique que nous venons d'exposer, sans conduire à des mesures plus précises que les méthodes classiques, se prête bien aux conditions de travail à bord d'un navire océanographique.

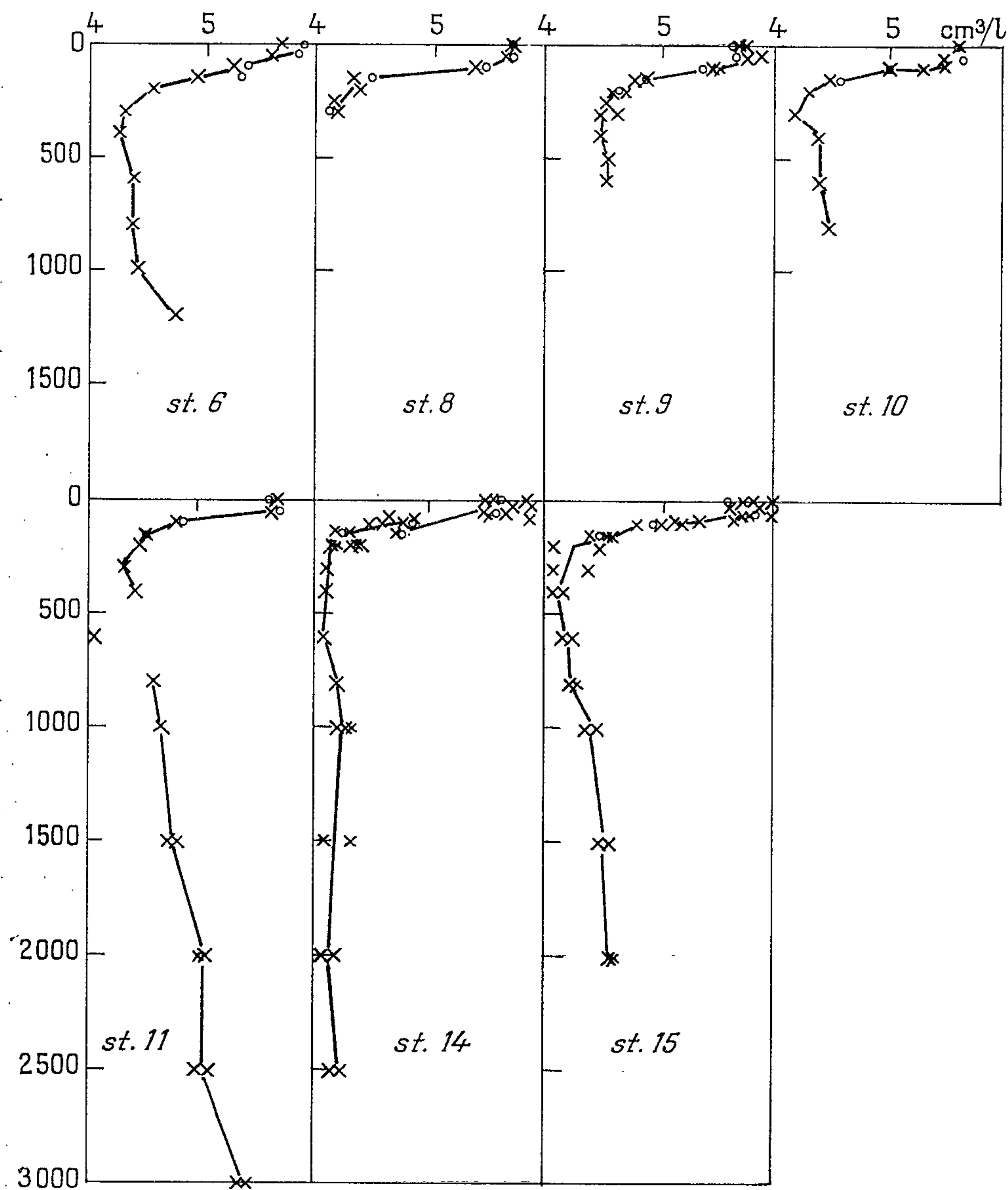


Fig. 4. — Teneur des eaux en oxygène dissous (en centimètres cubes par litre d'eau) aux stations n[os] 6, 8, 9, 10, 11, 14 et 15. En ordonnée la profondeur, comptée en mètres. Les croix correspondent à la méthode colorimétrique et les cercles à la méthode de Winkler classique. Le résultat obtenu à la station n° 11 à 600 m de profondeur semble être aberrant.

(*) Séance du 28 mai 1962.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 736.

(2) *Voir* par exemple : H. BARNES, *Apparatus and Methods of Oceanography*, Londres, 1959, p. 178.

MYCOLOGIE. — *Sur le développement des apothécies du Discolichen* Phlyctis agelæa *(Ach.) Körb.* Note (*) de Mme **Marie-Agnès Letrouit-Galinou**, présentée par M. Roger Heim.

Phlyctis agelæa est un Discolichen corticole, crustacé, à thalle blanchâtre, de la famille des Lécanoracées. Ses apothécies, petites et noires, à disque nu, sont enfoncées dans le thalle. Leurs asques contiennent chacun deux spores murales apiculées.

Ces apothécies prennent naissance dans des épaississements de la couche médullaire du thalle, qui en renferment chacun plusieurs.

Tout au début (*fig.* 1), l'ébauche de l'apothécie est constituée par un *plexus stromatique* (*st*), indifférencié, ellipsoïdal et prosenchymateux, au centre duquel se développe bientôt un *peloton ascogonial* (*a*) formé de quelques cellules seulement et surmonté d'un trichogyne court, dont le sommet sort à peine du plexus, et n'émerge pas du thalle.

Dans ce plexus se différencient (*fig.* 2) : 1° au sommet un *tectum* (*t*) mince, formé de cellules coalescentes, à membrane épaisse; 2° à la base, un *réseau paraphysogène* prosenchymateux (*rp*) qui entoure le peloton ascogonial et les hyphes ascogènes issues de celui-ci; 3° entre les deux, des *filaments paraphysoïdes primaires* (*py*), rattachés au tectum par leur sommet, et au réseau paraphysogène par leur base.

Ensuite (*fig.* 3), tandis qu'entre leurs bases apparaissent les *paraphyses primaires* (p_1), issues de la partie supérieure du réseau paraphysogène, les filaments paraphysoïdes les plus centraux s'étirent puis se rompent. Leurs sommets restent suspendus à la face interne du toit, leurs segments inférieurs se tassent et se confondent avec le réseau paraphysogène.

Au stade suivant (*fig.* 4), sur la marge de l'apothécie, où sont en contact le tectum et le réseau paraphysogène, des *filaments paraphysoïdes secondaires* (py_2) prennent naissance. Ils se forment, au moins en partie, aux dépens des hyphes médullaires du thalle. Comme les paraphysoïdes primaires, il s'étirent puis se rompent. Leurs segments supérieurs participent ensuite à la croissance du tectum, et leurs bases, à la formation et à la croissance d'un *parathécium* (*pa*) plan, mince et prosenchymateux.

Ce parathécium prolonge latéralement la partie supérieure du réseau paraphysogène, et les hyphes ascogènes s'y insinuent. Il donne naissance, sur sa face interne, à de nombreuses *paraphyses secondaires* (p_2), ce qui provoque la croissance en largeur de l'hyménium. Entre celui-ci et le tectum se délimite la cavité hyméniale.

Il y a corrélation entre la croissance en largeur de l'hyménium, qui vient d'être décrite et celle des hyphes ascogènes (*ha*). L'une et l'autre cessent lorsque celles-ci engendrent les asques qui apparaissent et se développent tous à la fois.

Aux stades ultérieurs, (*fig.* 5) l'hyménium s'épaissit considérablement par l'allongement des paraphyses et des asques (*as*). En même temps, il tend à s'élargir, parce que les asques grossissent. Pendant un certain temps, le toit et les hyphes paraphysoïdes marginales s'opposent à sa croissance, et l'apothécie conserve sa forme ellipsoïdale, aplatie. Mais ensuite, ils finissent par céder. L'apothécie prend alors une forme hémisphérique, sa face plane tournée vers l'extérieur, et à sa périphérie, les paraphyses se trouvent directement en contact avec le thalle. Après l'émission des spores, l'apothécie persiste, mais elle n'est plus fonctionnelle.

La comparaison de ce développement avec ceux du *Pertusaria pertusa*, du *Roccella montagnei* et du *Buellia canescens* [1] conduit à formuler les constatations suivantes :

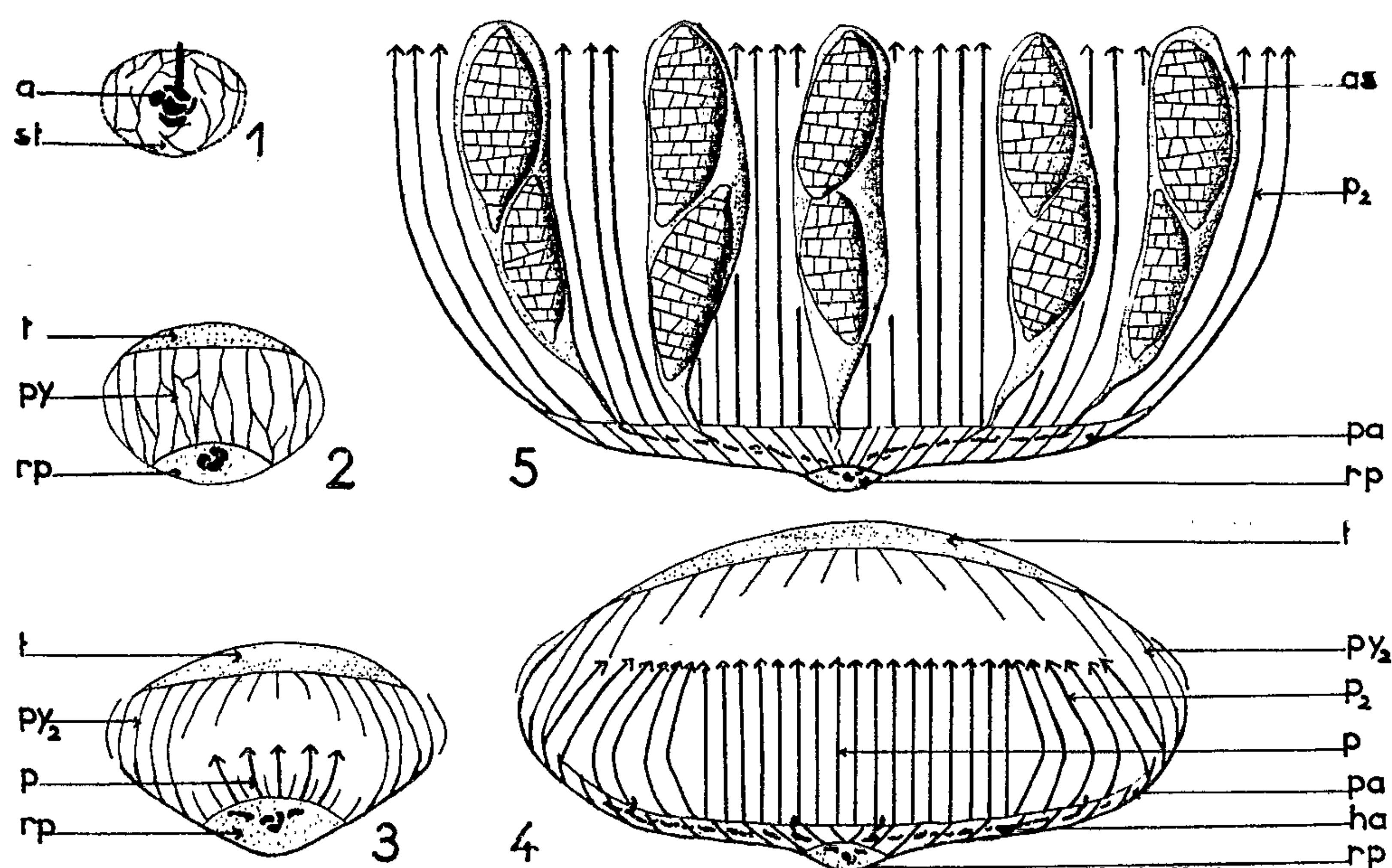


Fig. 1 à 6. *Phlyctis agelæa* (Ach.) Körb.
Stades successifs du développement des apothécies (schémas; *voir* le texte).

1° la formation du plexus prosenchymateux, qui représente le premier état de l'ébauche apothéciale, précède nettement l'apparition du peloton ascogonial. Ce plexus est donc de nature stromatique, comme chez le *Pertusaria* et le *Roccella*. Le peloton ascogonial est réduit et simple, comme chez le *Roccella*, et non complexe et polyascogoné, comme chez le *Pertusaria* et le *Buellia*;

2° comme chez les espèces précédentes, le stroma se différencie avec formation d'un tectum et d'un réseau paraphysogène. Mais : *a*) chez le *Phlyctis*, il n'y a pas de plancher stromatique différencié; *b*) chez ce Lichen, existe un système de filaments paraphysoïdes; de tels filaments occupent, au début de sa formation, la cavité hyméniale du *Buellia*; chez le *Per-*

tusaria, ils se confondent avec le réseau paraphysogène; le *Roccella* semble en être dépourvu;

3° chez le *Phlyctis agelæa*, le parathécium se forme nettement aux dépens d'hyphes paraphysoïdes secondaires, apparus dans le thalle, qui joue alors le rôle d'un stroma. Chez le *Roccella* et le *Buellia*, le mode de formation du parathécium n'a pas été élucidé; il est possible, mais non démontré, qu'il se forme selon un processus analogue. Après rupture du toit, le parathécium ne prolifère pas comme chez le *Buellia*; il n'émet pas d'hyphes amphithéciales comme chez le *Pertusaria*.

4° chez le *Phlyctis agelæa*, il y a dans chaque apothécie une poussée unique d'asques, à développement simultané. Chez le *Buellia* et le *Roccella*, il y a également une poussée unique, mais étalée dans le temps, de sorte qu'au cours de cette poussée les asques ne se développent pas simultanément. Chez le *Pertusaria*, il y a plusieurs poussées séparées, pareillement étalées dans le temps.

Cependant, ces particularités sont assez secondaires; et le développement des apothécies du *Phlyctis agelæa* est, pour l'essentiel, du même type que chez le *Pertusaria pertusa*, le *Roccella montagnei* et le *Buellia disciformis*. Comme eux, *Phlyctis agelæa* est un Discolichen ascohyménial, à paraphyses vraies, ascendantes; ses apothécies, pourvues d'un parathécium sont à la fois du type discopodien et, en outre angiocarpes, leur développement se faisant sous un tectum stromatique transitoire, dont elles se libèrent ensuite.

Enfin, les apothécies du *Phlyctis agelæa* ne possédant pas d'amphithécium ne sont donc pas du type lécanorin. Par suite, l'appartenance du genre *Phlyctis* à la famille des Lécanoracées est douteuse.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) M.-A. LETROUIT-GALINOU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3701; *Rev. Bryol. et Lichénol.*, 29, 1960, p. 279-306; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2585; *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 108, 1961, p. 281-290.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches cytologiques sur la reproduction sexuée de* Chamæcyparis lawsoniana. Note (*) de M. **Marcel Gianordoli**, présentée par M. Roger Heim.

Cette étude précise l'insertion dans le temps du cycle biologique de *Chamæcyparis lawsoniana*, certains aspects cytologiques des gamétogénèses ♂ et ♀, de la fécondation et des premières phases de l'embryogénèse. Un intérêt particulier est accordé au devenir du spermatozoïde surnuméraire, qui pénètre dans plus de 50 % des cas à l'intérieur de l'archégone fécondé : on observe le plus souvent, intégré au cytoplasme ♀, un noyau spermique qui s'y divise mitotiquement; ou bien le spermatozoïde surnuméraire dégénère à côté du proembryon.

Strasburger (1), Lawson (2), Buchholz (3), Sughihara (4) et Muller-Stoll (5) n'ont étudié que certains stades du cycle reproducteur de *Chamæcyparis* et cela chez diverses espèces de ce genre.

Le cycle biologique de *Chamæcyparis lawsoniana* s'effectue en un an : ses principales phases sont datées sur la figure 1.

Au moment de l'émission de la goutte micropylaire réceptrice de pollen (*fig.* 1) le prothalle ♀ comporte quatre noyaux libres quiescents ou mitotiques uniformément répartis dans un cytoplasme englobant une importante vacuole (*fig.* 2). Le prothalle ♀ s'accroît à l'état cénocytique jusqu'à atteindre au moins 1024 noyaux libres, c'est-à-dire 2^{10}. Les archégones, déjà constitués d'une cellule centrale et d'une initiale du col, mais encore dépourvus d'assise nourricière différenciée, sont observables dans la région micropylaire du prothalle ♀ avant même qu'il n'ait achevé son cloisonnement centripète. A l'état adulte (début juin), les archégones organisés en un complexe de six à huit cellules centrales à noyau localisé sous le col uniassisial sont entourés par une assise nourricière commune. La mitose du noyau central, (qui n'est pas suivie de cytodiérèse) est assez peu synchrone dans les divers archégones d'un même complexe pour qu'on puisse observer côte à côte des débuts de prophase et des métaphases. Le noyau ventral résultant de cette division de maturation dégénère rapidement, ne laissant subsister qu'une mince calotte Feulgen-positive plaquée contre la cavité interne de l'archégone (*fig.* 5 à 15). Dans le gamète ♀ la vacuole a régressé et le noyau apparaît pourvu d'un fin réticulum porteur de nombreux nucléoles (*fig.* 5). Dans les archégones non fécondés le noyau de l'oosphère dégénère, les nucléoles plus volumineux se rapprochent les uns des autres (*fig.* 13).

Le pollen (*fig.* 3) germe au sommet du nucelle, produisant un tube qui reste court le premier mois. Au moment où se différencient les archégones, la croissance du tube pollinique reprend (*fig.* 4). Lorsque le gamétophyte ♂ atteint le prothalle ♀, les noyaux végétatifs et socle dégénèrent, tandis que la cellule spermatogène (dans le noyau de laquelle on discerne un fin réseau chromatique) produit deux spermatozoïdes hémisphériques, pos-

sédant chacun une membrane propre leur permettant, d'une part de se disjoindre l'un de l'autre et d'autre part de devenir pyriformes (*fig.* 5). Ces gamètes relativement volumineux (environ $46 \times 37\ \mu$, ou $58 \times 30\ \mu$) possèdent un noyau Feulgen-négatif ($19\ \mu$) comportant un ou deux nucléoles. Nous n'avons jamais observé de spermatozoïdes ciliés.

Le spermatozoïde fécondant traverse le col archégonial en le détruisant; les noyaux végétatifs et socle n'ont jamais été rencontrés à l'intérieur

Fig. 1 : Schéma du cycle reproducteur de *Chamæcyparis lawsoniana* (*cf.* Favre-Duchartre [6]). — Fig. 2 : Coupe longitudinale axiale d'un ovule au stade de la pollinisation (G × 65). — Fig. 3 : Grain de pollen (G × 350). — Fig. 4 : Tube pollinique (G × 350). — Fig. 5 : Coupe longitudinale axiale de la partie supérieure du prothalle ♀ (G × 150). — Fig. 6 à 15 : Contenus archégoniaux vierges ou fécondés sans (6, 7, 8), ou avec noyau spermique surnuméraire incorporé (9, 10, 11, 15) ou spermatozoïde non incorporé (13, 14, 15). cel. : cellule; deg. : dégénérée; diff., différenciation des tissus sporogènes ♂ et ♀; féc., fécondation; g. mi., goutte micropylaire; mé., méiose; mi., micropyle; mit., mitotique; n., noyau; néc. nuc., nécrose du tissu nucellaire; nr., nourricière; poll., pollinisation; pr., prothalle; proemb., proembryon; s., socle; sp. sur. inc., spermique surnuméraire incorporé; spe., spermatogène, spt., spermatozoïde; tég., tégument; t. spo., tissu spongieux; vent., ventral; vég., végétatif.

de la cavité archégoniale. Après être entrés en contact, les pronucléus ♂ et ♀, encore Feulgen-négatifs, gagnent le fond de l'archégone où se réalise la caryogamie (*fig.* 6). Le noyau-œuf donne naissance à deux, puis quatre noyaux libres (*fig.* 7 et 10), alors localisés au fond de l'archégone dans un cytoplasme dense. Une troisième mitose simultanée produit huit noyaux s'isolant en huit cellules (*fig.* 8); au stade de 16 cellules le proembryon

ne dépasse pas encore les limites archégoniales. Cette évolution est simultanée à l'intérieur des différents archégones d'un même complexe; tandis que les divers ovules d'un même arbre montrent, à un même moment (2 juin 1958), des stades allant depuis celui de cellule centrale jusqu'à celui de proembryon à 16 cellules.

Parmi les 60 archégones fécondés que nous avons observés, 36 présentent un noyau surnuméraire, de forme souvent oblongue, *incorporé* au cytoplasme ♀ dans la région voisine du col (*fig.* 9, 10 et 15) et en mitose dans deux cas où le proembryon est au stade de 16 cellules (*fig.* 11). Nous interprétons ce noyau comme celui d'un spermatozoïde surnuméraire. En effet, il ne peut s'agir ni du noyau ventral qui dégénère dès sa formation (*cf.* ci-dessus), ni d'un noyau ♀, frère de celui de l'oosphère, car nous n'observons ce noyau surnuméraire dans aucune des 23 oosphères vierges examinées, mais seulement dans des archégones fécondés ([7]). Le fait que ce noyau manque dans le cytoplasme de 24 des 60 archégones fécondés est explicable par l'indépendance des spermatozoïdes l'un vis-à-vis de l'autre à maturité (*cf.* ci-dessus et *fig.* 5). Par ailleurs dans 5 de ces 60 archégones fécondés on observe un spermatozoïde *non intégré* au cytoplasme de l'oosphère ou du proembryon et dégénérant sous le col (*fig.* 13, 14 et 15). Nous pensons que ces derniers spermatozoïdes n'ont pas pénétré dans le cytoplasme ♀, à la différence de ceux des cas décrits plus haut, parce qu'ils sont arrivés plus tard qu'eux à l'intérieur de la cavité archégoniale. D'ailleurs dans deux archégones fécondés, ce type de spermatozoïde non intégré coexiste à côté d'un noyau ♂ admis dans le cytoplasme ♀ (*fig.* 15) et nous l'avons aussi observé dans quatre oosphères dégénérées (*fig.* 13).

Quinze jours après la fécondation, des grains d'aleurone se sont condensés dans le prothalle ♀. L'embryogenèse s'achève pendant l'été et les graines ailées sont libérées dans le courant octobre (*fig.* 1).

(*) Séance du 18 juin 1962.

([1]) *Die Angiospermen und die Gymnospermen*, 1 vol., Iéna, 1879.

([2]) *Annals of Botany*, 21, 1907, p. 281-301.

([3]) *Amer. Jour. Bot.*, 19, 1932, p. 230-238.

([4]) *Sci. Rep. Tokohu Imp. Univ.*, Ser. IV, Biol. 14, 1939, p. 291-303.

([5]) *Plants archiv. für wissenschaftliche Botanik*, 35, 1948, p. 601-641.

([6]) *Silvae Genetica*, 11, 1962, p. 16-19.

([7]) Favre-Duchartre (*Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1349) a signalé ce phénomène chez *Cephalotaxus*, mais, dans ce genre, la mitose haploïde ♂ a lieu dès le stade de proembryon binucléé.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, 3, rue Vauthier-le-Noir, Reims, Marne.*)

PHYSICOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude du déterminisme moléculaire de l'action de l'acide indole-3-acétique.* Note (*) de MM. **Jacques Ricard** et **Georges Noat**, présentée par M. Raoul Combes.

Une étude cinétique détaillée du grandissement cellulaire induit par l'acide indole-3-acétique démontre que ce phénomène est conditionné par la formation d'un complexe binaire et d'un complexe ternaire. Le complexe binaire résulte de l'établissement de deux points d'attache entre l'auxine et le substrat, le complexe ternaire, de l'occupation de ces deux points d'attache par deux molécules d'acide indole-3-acétique.

Diverses recherches entreprises ces dernières années aux États-Unis [1] et en France [2] ont démontré que le grandissement cellulaire est conditionné par la fixation d'une molécule d'auxine sur une certaine molécule protéique : le substrat. Le but de la présente Note est de préciser, par la voie de la cinétique chimique, les modalités de cette fixation.

Les méthodes expérimentales sont celles déjà décrites dans des travaux précédemment publiés [2]. Le grandissement cellulaire est estimé par la mesure de l'allongement de segments, longs de 3 mm, prélevés sur des coléoptiles de Blé (variété Vilmorin 23), à 3 mm du sommet.

Les courbes des variations de la vitesse initiale de croissance en fonction de la concentration en IAA présent dans le milieu sont du type de celle représentée dans la figure ci-contre.

Il est important de remarquer, contrairement à ce qu'avait observé Bonner avec des segments de coléoptile d'Avoine, que la vitesse initiale de croissance ne tend pas vers zéro quand la concentration en IAA augmente considérablement. Pour fournir une interprétation de ces résultats expérimentaux, nous proposons le modèle théorique suivant :

Dans ces équations, A_e représente l'auxine externe (IAA), A_i et A_j deux auxines naturelles [3], S le substrat et K les diverses constantes d'affinité des auxines pour le substrat.

Ce modèle physicochimique est parfaitement apte à fournir une interprétation des résultats expérimentaux à condition d'admettre que les complexes S^0A_e et S^0A_i (dans lesquels l'auxine est liée au substrat par deux points d'attache) d'une part, A_iSA_e, A_eSA_i, A_eSA_e, A_iSA_j et A_jSA_i d'autre part, sont biologiquement actifs. On peut démontrer, à partir des équations précédemment posées, que la vitesse de croissance aux fortes concentrations en auxine externe tend vers une certaine valeur limite positive, X, si le complexe ternaire A_eSA_e est formé, et vers une valeur limite positive différente, Y, si ce complexe n'est pas formé en quantité appréciable. Ces valeurs X et Y sont définies par les équations

$$X = k_{ee}[S]_0 - \frac{dC_T^*}{dt},$$

$$Y = k_e[S]_0 - \frac{dC_T^*}{dt};$$

dans lesquelles $[S]_0$ représente la concentration totale des cellules en substrat, dC_T^*/dt la vitesse de croissance des segments témoins, k_{ee} la constante de vitesse de décomposition du complexe ternaire A_eSA_e et k_e la constante de vitesse de décomposition du complexe binaire S^0A_e ([4]). Il est

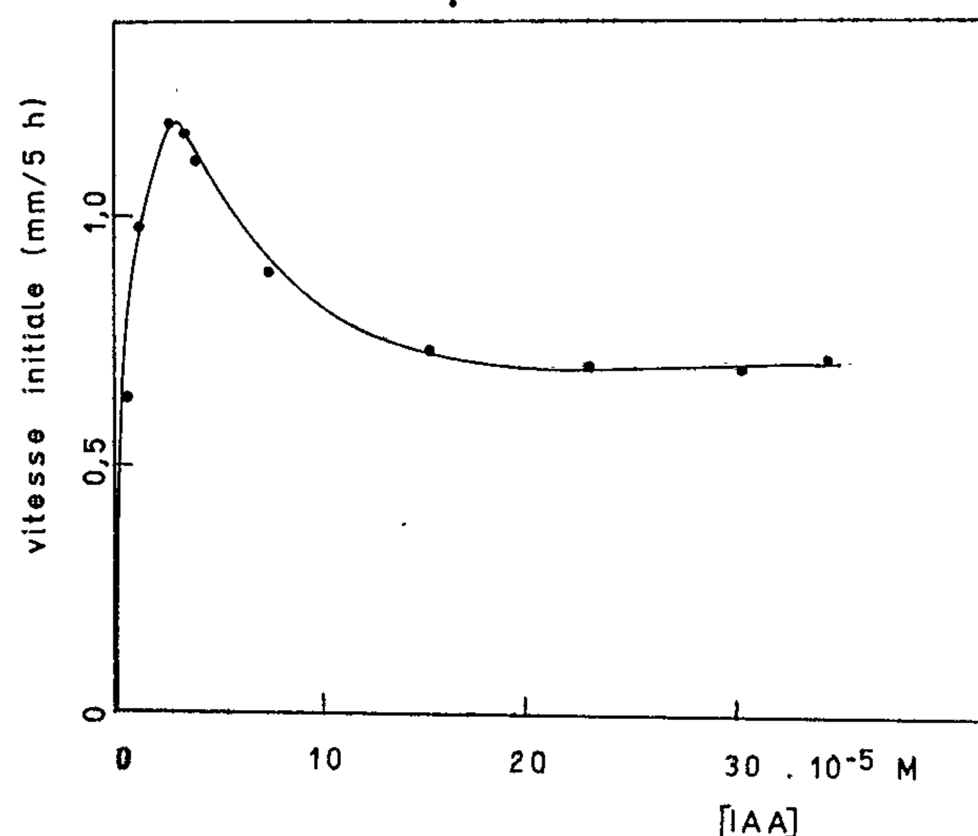


Fig. 1. — Variations de la vitesse initiale de croissance des segments de coléoptile, exprimée par rapport à celle des segments témoins, en fonction de la concentration du milieu en acide indole-3-acétique.

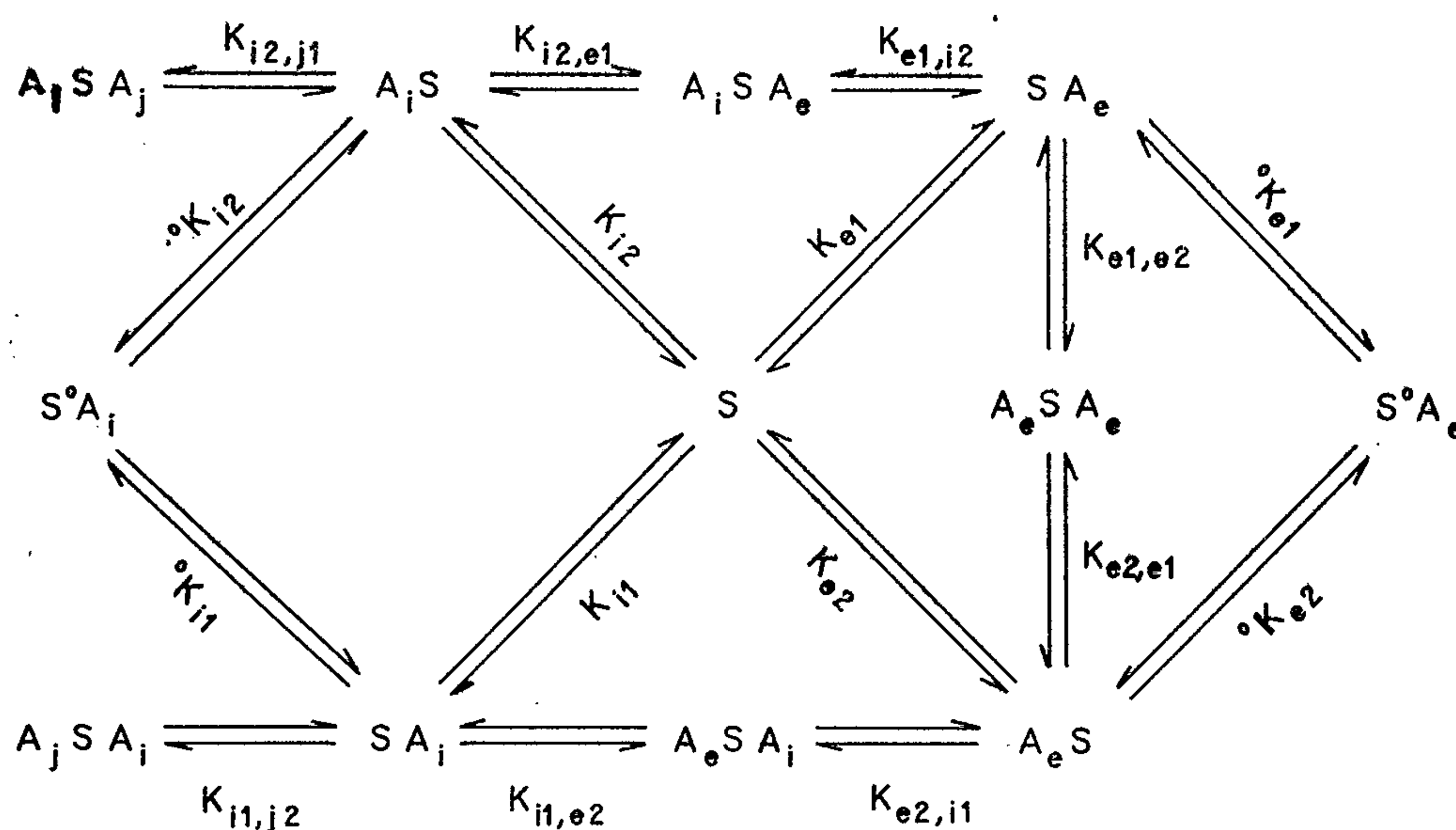


Fig. 2.

possible de déterminer graphiquement les valeurs X, Y, dC_T^*/dt. Il est donc facile, à partir des données expérimentales, de calculer le rapport des deux constantes de vitesse k_{ee}/k_e. Ce rapport est sensiblement constant quel que soit l'âge des coléoptiles sur lesquels sont prélevés les segments et égal, approximativement, à 0,70. La constance de cette valeur représente une

intéressante confirmation de la validité de l'interprétation théorique proposée.

Ainsi, l'accord entre notre modèle physicochimique et les résultats expérimentaux implique donc l'existence d'une fixation de l'auxine sur le substrat au niveau de deux points d'attache, ce qui déclenche le grandissement cellulaire. Cette idée avait déjà été présentée par Bonner et Foster ([1]) mais à la suite de développements de cinétique chimique beaucoup moins rigoureux que ceux présentés dans le présent travail, puisqu'ils ne tenaient pas compte des auxines naturelles présentes dans la cellule et différentes de l'IAA. Deux molécules d'auxine (soit deux molécules d'auxine externe, soit deux molécules d'auxine interne, identiques ou différentes, soit une molécule d'auxine interne et une molécule d'auxine externe) peuvent se fixer aussi en un seul point d'attache sur la même molécule de substrat pour former un complexe ternaire biologiquement actif. Ce résultat est en désaccord avec ceux de Bonner et Foster ([1]). Dans le cas des cellules du coléoptile de Blé, l'activité biologique du complexe ternaire IAA-S-IAA est d'environ 70 %, celle du complexe binaire IAA-S réalisé par fixation de l'auxine sur le substrat au niveau de deux points d'attache. Par contre, les complexes binaires IAA-S et S-IAA, dans lesquels l'auxine n'est fixée sur le substrat qu'en un seul point, sont inactifs. La croissance cellulaire ne résulte donc pas nécessairement de l'établissement de deux points d'attache entre une molécule d'auxine et une molécule de substrat, puisque deux molécules d'IAA fixées sur la même molécule de substrat par un seul point d'attache sont susceptibles d'induire de manière non négligeable le grandissement de la cellule.

(*) Séance du 13 juin 1962.

([1]) J. Bonner et R. J. Foster, in *The Chemistry and mode of Action of Plant Growth Substances*, London, 1956, p. 295-309.

([2]) J. Ricard, *Ann. Physiol. végét.*, 3, 1961, p. 5-31; J. Ricard et E. Julien, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1811-1814; J. Ricard et G. Rampal, *Ibid.*, 154, 1960, p. 1848-1851.

([3]) S'il y a n auxines naturelles, les symboles i et j représentent des valeurs comprises entre 1 et n. Ces valeurs de i et de j peuvent être identiques ou différentes.

([4]) Le traitement mathématique du modèle théorique proposé sera publié ultérieurement.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

EMBRYOLOGIE. — *Étude histologique de la structure des ébauches des membres de l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis L.), *au cours de leur développement et de leur régression.* Note (*) de M. **Albert Raynaud** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans une Note antérieure (2), la présence d'ébauches de membres antérieurs et de membres postérieurs chez l'embryon d'Orvet, a été signalée. Je résume ici les résultats obtenus dans l'étude histologique de la structure et des modalités de régression de ces ébauches. Cette étude a porté principalement sur les ébauches des membres antérieurs; une quarantaine d'embryons ont été étudiés histologiquement sur coupes sériées à 7.5 μ d'épaisseur.

Les ébauches des membres antérieurs des jeunes embryons (embryons de 4,5 à 5,2 mm de longueur) se présentent (*fig.* 1) sous forme d'un amas de cellules mésenchymateuses recouvert par l'épiblaste, sus-jacent à la partie craniale du mésonéphros. Des diverticules (formant parfois des vésicules creuses) des dermo-myotomes voisins pénètrent dans cette ébauche et essaiment des cellules dans le stroma mésenchymateux; au contact de ces cellules, l'épiblaste se modifie et forme un ou deux épaississements convexes vers l'intérieur. Au stade suivant (embryons mesurant 5 à 6,2 mm de distance courbure cervicale-courbure caudale) les ébauches des membres antérieurs sont bien individualisées et elles présentent la structure suivante : dans leur région cranio-dorsale, les épaississements de l'épiblaste, enfoncés dans le stroma, sont encore présents (*fig.* 2) un peu plus développés que précédemment; un peu au-dessous de cette région, l'ébauche présente maintenant sur son bord dorsal, une partie conique, saillante, insérée sur une base un peu plus large; cette partie saillante mesure une centaine de microns de hauteur chez les plus jeunes embryons de cette série (*fig.* 3) et 200 μ chez les plus développés (*fig.* 4) (3); à son intérieur se sont accumulées les cellules essaimées par les dermomyotomes; au sommet de la partie saillante l'épiblaste est un peu plus épais qu'ailleurs mais il ne forme néanmoins ni pli, ni « cape apicale »; de plus ses cellules présentent là de très nombreuses pycnoses témoignant d'un processus de destruction intense (*fig.* 5, 6 et 7). A l'intérieur de l'ébauche, la prolifération des éléments dérivés du dermo-myotome se poursuit dans la partie saillante et dans la partie basale (dans cette dernière ils ont constitué une travée cellulaire assez épaisse, parallèle à la surface du corps). Un nerf et des capillaires pénètrent dans la base de l'ébauche.

A partir de ce stade, les ébauches des membres antérieurs s'atrophient progressivement : la dégénérescence des cellules épidermiques se poursuit au sommet de l'ébauche et aussi sur son bord dorsal; des pycnoses

s'observent aussi dans les cellules originaires du dermo-myotome à l'intérieur de l'ébauche; la partie conique de l'ébauche devient de moins en moins saillante (*fig.* 8 et 9); elle ne forme plus qu'une faible surélévation à la surface du corps chez les embryons de 35 à 40 mg et a complètement disparu chez les embryons pesant de 50 à 60 mg.

Ainsi, cette étude microscopique montre :

a. qu'aux premiers stades de leur développement, les ébauches des membres de l'embryon d'Orvet, bien que réduites dans toutes leurs dimensions, présentent une structure analogue à celle des ébauches des membres des Reptiles pourvus de membres bien développés à l'état adulte;

b. qu'au cours des stades ultérieurs l'ébauche du membre de l'embryon d'Orvet présente des particularités remarquables :

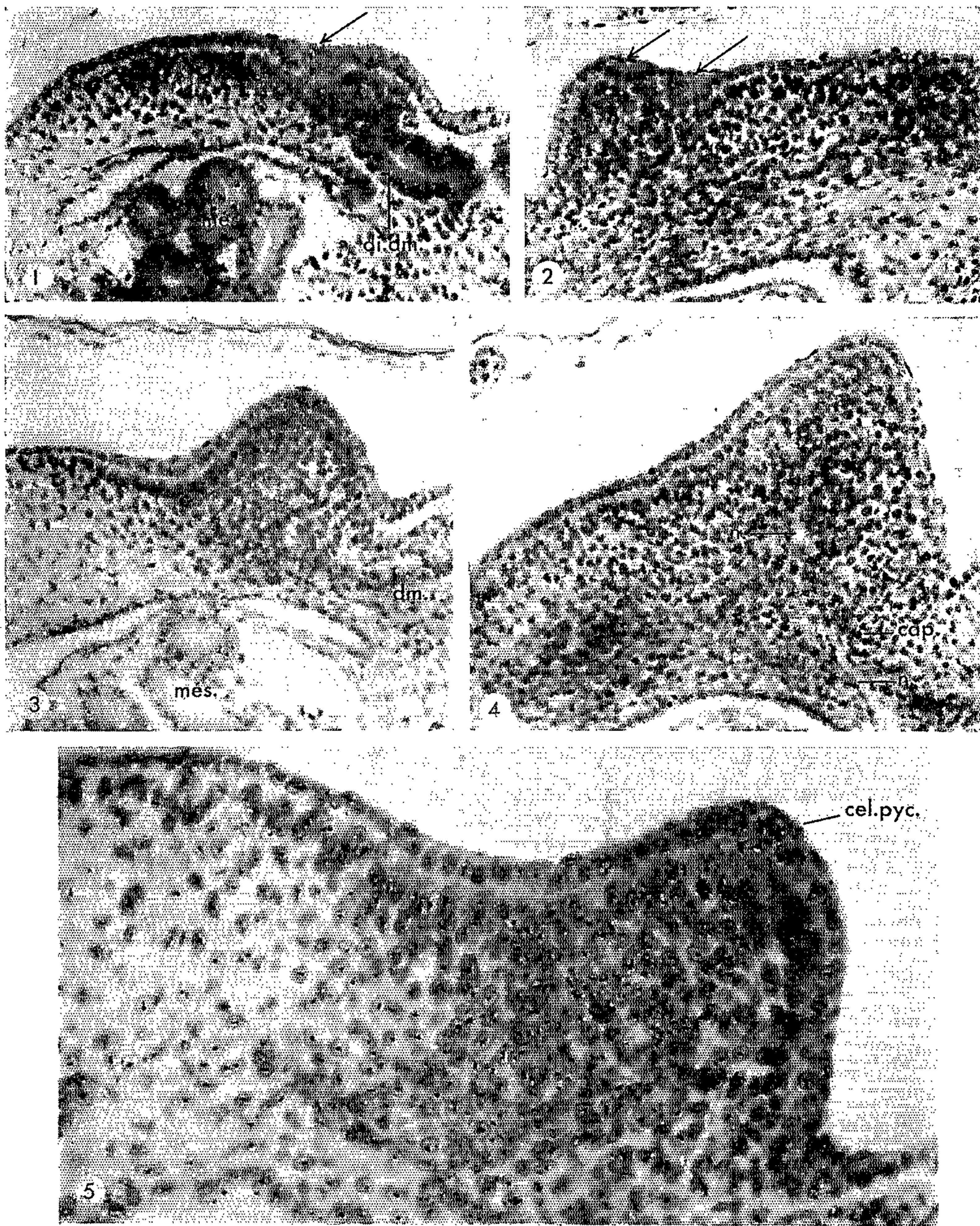
En premier lieu, on n'observe pas sur cette ébauche, la « crête du sommet des extrémités » décrite par Peter [(4), (5)] chez d'autres Reptiles; en particulier, à l'apex de la partie saillante de l'ébauche, l'épiblaste ne forme ni la crête apicale, ni le pli caractéristique convexe extérieurement que Peter (4) a bien observé chez l'embryon de *Lacerta agilis* et de Poulet et Milaire (6) chez d'autres embryons de Reptiles. Au contraire, chez l'embryon d'Orvet, l'épiblaste tend à former des invaginations dans le stroma sous-jacent.

En second lieu, les cellules épiblastiques situées au sommet de la partie saillante de l'ébauche du membre de l'embryon d'Orvet entrent précocement (déjà chez l'embryon de 5 à 5,5 mm de longueur) en dégénérescence; la destruction cellulaire est très accentuée à ce niveau et se poursuit pendant un certain temps.

Ces particularités permettent d'envisager une interprétation de l'arrêt de développement et de la régression des ébauches des membres de l'embryon d'Orvet. Les recherches de Saunderns (7), de Zwilling (8), de Hampé (9) ont en effet mis en évidence le rôle inducteur joué par l'épiblaste et, en particulier, par la « crête apicale » dans le développement du mésoderme de l'ébauche du membre de l'embryon de Poulet : en l'absence de cette crête le membre ne se développe pas (10) ou ne se développe que partiellement suivant le stade auquel la crête a été supprimée. On peut donc penser que l'absence de cette crête apicale et la dégénérescence des cellules ectodermiques à l'apex de l'ébauche, chez le jeune embryon d'Orvet, constituent un des facteurs responsables de l'arrêt de croissance des ébauches des membres (11).

L'absence de formation de la crête apicale de l'ébauche du membre pourrait relever chez l'embryon d'Orvet d'une certaine déficience, héréditairement fixée, du mésoderme latéral (12); toutefois la dégénérescence cellulaire accentuée qui se produit dans l'ectoderme de l'ébauche du membre laisse supposer qu'ici les phénomènes sont plus complexes et que d'autres facteurs interviennent vraisemblablement.

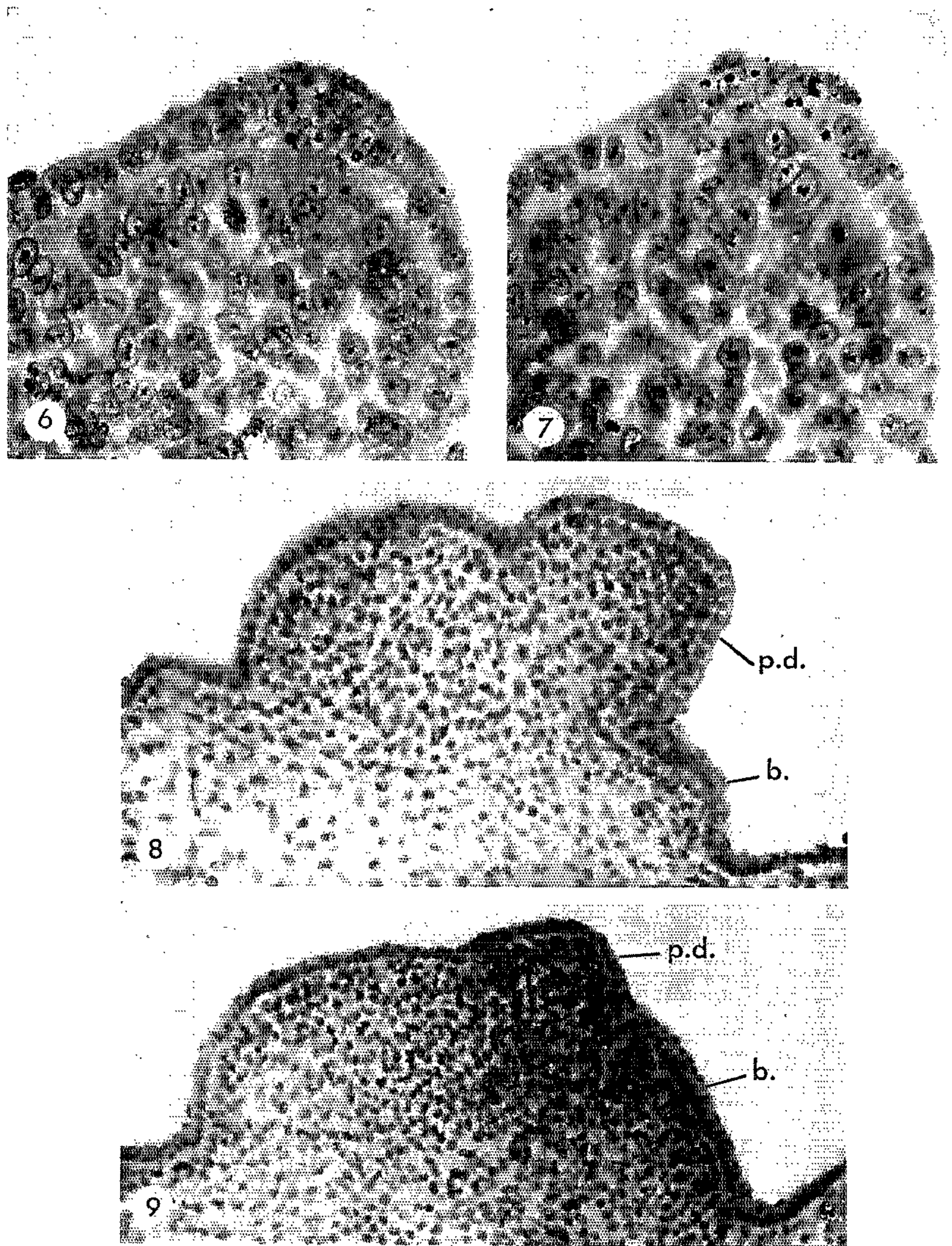
PLANCHE I.



Photographies de sections histologiques transversales
d'ébauches du membre antérieur de jeunes embryons d'Orvet (*Anguis fragilis* L.).

1. Embryon de 4,5 mm de longueur. — 2. Embryon de 5,5 mm. — 3 et 4. Sections intéressant la partie saillante de l'ébauche du membre antérieur droit d'embryons mesurant respectivement 5,5 et 6,5 mm de longueur (G × 175). — 5. Ébauche du membre antérieur droit d'un embryon de 5,5 mm; localisation des pycnoses des cellules ectodermiques (cel. pyc.) au sommet de la partie saillante de l'ébauche (G × 346) (cap., capillaire sanguin; dm., dermo-myotome; di. dm., diverticule du dermo-myotome; més., mésonéphros; n., nerf; les flèches indiquent les épaississements de l'ectoderme vers l'intérieur.)

PLANCHE II.



6 et 7. Deux sections, à des niveaux différents, du sommet de la partie distale de l'ébauche du membre antérieur droit d'un embryon d'Orvet de 5,5 mm de longueur (distance courbure cervicale-courbure caudale) montrant la dégénérescence accentuée des cellules ectodermiques au sommet de la partie saillante de l'ébauche du membre (photographies faites avec un objectif à immersion (G × 500). — 8 et 9. Sections transversales de l'ébauche du membre antérieur droit d'un embryon d'Orvet de 6 mm de longueur et d'un embryon un peu plus développé montrant la régression de la partie distale (p. d.) qui fait de moins en moins saillie à la surface de la base (b.) de l'ébauche du membre (G × 180).

(*) Séance du 13 juin 1962.

(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M. C. Roberge du C. N. R. S.

(2) A. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 4349.

(3) Ces embryons mesurent de 5,5 à 6,5 mm de longueur (distance courbure cervicale-courbure caudale); ils ne sont pas pigmentés mais l'œil commence à se pigmenter; l'extrémité du processus maxillaire arrive au niveau du bord antérieur de l'œil ou dépasse légèrement ce niveau; l'allantoïde forme un petit sac ovoïde mesurant de 2 à 3,5 mm selon son grand axe.

(4) K. PETER, *Arch. mikr. Anat.*, 61, 1903, p. 509-536.

(5) K. PETER, *in* F. KEIBEL, *Normentafeln zur Entwick. d. Wirbeltiere*, fasc. 4, 1904, p. 1-165.

(6) J. MILAIRE, *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 429-512.

(7) J. W. SAUNDERNS, *J. exp. Zool.*, 108, 1948, p. 363-404.

(8) E. ZWILLING, *J. exp. Zool.*, 111, 1949, p. 175-187; 132, 1956, p. 173-188 et 241-254.

(9) A. HAMPÉ, *Arch. Anat. microsc. Morph. exp.*, 46, 1957, p. 265-282 et 48, 1959, p. 345-478.

(10) Quelques résultats divergents ont cependant été obtenus par E. BELL, M. E. KAIGHN et L. M. FESSENDES (*Develop. Biol.*, 1, 1959, p. 101-124).

(11) Chez des embryons de Poulet mutants, homozygotes, chez lesquels l'aile est absente ou rudimentaire (syndrome « Wingless »), Zwilling (*J. exp. Zool.*, 111, 1949, p. 175) a constaté que les bourgeons de l'aile se forment le troisième jour mais que la crête apicale ne se forme pas ou reste rudimentaire; sur de tels bourgeons alaires, le remplacement de l'épiblaste par de l'ectoderme apical provenant d'une ébauche d'aile d'embryon normal, a provoqué une légère continuation de la croissance distale de l'ébauche de l'aile (ZWILLING, *J. exp. Zool.*, 132, 1956, p. 241).

Sur l'embryon d'Orvet, j'ai entrepris depuis deux ans des expériences ayant pour but d'essayer de stimuler au moyen de facteurs physiques et chimiques la croissance des ébauches rudimentaires des membres; diverses substances susceptibles de stimuler la croissance tissulaire ont été injectées autour de jeunes embryons se développant dans des œufs cultivés *in vitro* : dans un cas, après introduction de petites quantités de gonadotrophine chorionique, une ébauche de membre postérieur était légèrement plus développée que normalement. Ces expériences se poursuivent et des transplantations d'ectoderme vont être effectuées.

(12) Il résulte en effet des recherches de M. Kieny (*Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1571 et *J. Embryol. exp. Morph.*, 8, 1960, p. 457-467) que chez l'embryon de Poulet, le mésoderme exerce une influence inductrice initiale sur l'épiblaste.

(Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, Sannois, Seine-et-Oise.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Marquage nucléaire de blastulas et d'explants embryonnaires d'Amphibiens par la thymidine tritiée. Évolution des noyaux marqués au cours du développement.* Note (*) de M. **Pierre Chibon**, présentée par M. Robert Courrier.

Des blastulas entières et des explants embryonnaires de *Pleurodeles waltlii* sont marqués par la thymidine tritiée. L'évolution des noyaux marqués est suivie dans le temps pour les trois feuillets au cours du développement.

L'incorporation de la thymidine tritiée dans les noyaux cellulaires a été utilisée essentiellement pour aborder l'étude du métabolisme des acides nucléiques dans les noyaux au repos ou en division. Les cellules d'Amphibiens sont susceptibles d'incorporer la thymidine tritiée, et nous nous sommes proposé d'utiliser cette propriété pour obtenir chez des embryons des noyaux marqués. Ceux-ci donnent ensuite, par le jeu des mitoses, une descendance cellulaire qui sera identifiable.

Nous avons adapté cette technique, d'une part à des explants, d'autre part à des embryons entiers traités dès le stade blastula. Le point important qui commande l'utilisation de cette technique est de connaître la durée du marquage pendant l'évolution du germe.

Cependant, le marquage des œufs ou des embryons très jeunes d'Amphibiens au moyen de substances radioactives est rendu difficile par la présence du film cortical, qui limite la pénétration dans le germe de nombreuses substances. Pour y parvenir nous avons écarté la technique de dissociation utilisée par Bieliavsky et Tencer [1] et par Tencer [2] qui ne permet pas la poursuite d'un développement embryonnaire normal. Nous avons prospecté deux voies : le marquage d'explants, en les plongeant dans une solution du produit marqué, et le marquage *in toto* d'embryons entiers au moyen d'injections du produit marqué dans la cavité blastocélienne.

Les expériences ont été réalisées en partie sur *Ambystoma mexicanum* Shaw, et surtout sur *Pleurodeles waltlii* Michah. L'incorporation de la thymidine tritiée et l'évolution de l'intensité du marquage ainsi produit sont suivies par autoradiographie selon la technique de Ficq [3].

Le marquage d'explants prélevés sur un embryon permet de suivre facilement l'apparition du marquage cellulaire, puisqu'il s'agit de petites masses de cellules et non plus d'un germe entier. Des explants de blastulas ou de gastrulas sont placés dans une solution physiologique (liquide de Holtfreter ou de Twitty-Niu) additionnée de 3 à 10 μC/ml de thymidine tritiée pendant une durée de 45 à 120 mn. Ils sont fixés, soit aussitôt, soit après des temps de culture allant de 1 à 24 h pour déterminer à partir de quel moment la thymidine est incorporée dans les blastomères.

Dans ces conditions, les noyaux ectodermiques sont marqués les premiers (après 45 mn). Les noyaux mésodermiques incorporent la thymidine après

120 mn, et les noyaux endodermiques ne sont tous marqués qu'après 4 à 5 h de culture.

Le marquage d'embryons entiers est fait sur des germes au stade de la blastula âgée (stades 6-7 de la table Gallien et Durocher) ([4]). Les blastulas sont déganguées et placées dans une solution de Holtfreter opératoire stérile. Avec une microaiguille, on perce le chorion, l'hémisphère animal, et le blastocèle est ponctionné. On injecte alors 1 à 2.10^{-4} ml d'une solution de thymidine tritiée, à la concentration de 100 ou 300 μC/ml dans la cavité blastocélienne.

La cicatrisation est rapide : au bout de 1 h, les blastulas sont replacées dans la solution d'élevage. Toutefois, certains germes présentent par la suite des extra-ovats de tailles variables qui se forment au point de blessure du chorion. Les embryons lésés donnent des larves microcéphales dont on ne peut tenir compte. Mais sensiblement 50 % des blastulas injectées ne présentent pas d'extra-ovat : la cicatrisation est parfaite, et les larves issues de tels œufs sont parfaitement normales.

Au stade gastrula, soit 24 h après l'injection, l'embryon est entièrement marqué. Tous les noyaux des feuillets sont identifiables par les traces radioactives, en particulier ceux des cellules endodermiques les plus profondes. A ce stade, les traces marquant les noyaux sont coalescentes et ne peuvent être comptées.

Au stade neurula, soit trois jours après l'injection, le marquage des feuillets apparaît inégal : les noyaux ectodermiques sont les plus faiblement marqués, tandis que les noyaux endodermiques le sont toujours intensément. Le décompte moyen des traces établi pour 20 noyaux de chaque feuillet donne par exemple 16,4 traces pour l'ectoderme et 36,1 pour le mésoderme par noyau. Pour l'endoderme, ces traces, très nombreuses restent encore coalescentes, ce qui ne permet pas de décompte précis.

Au stade du bourgeon caudal, soit 4 jours après l'injection, la différence de marquage entre les feuillets continue à s'accentuer, le décompte moyen des traces pour 20 noyaux de chaque feuillet donne les chiffres suivants : ectoderme superficiel, 11 traces; encéphale, 20; somites, 21; endoderme, 80.

Les chiffres rapportés ci-dessus n'ont de valeur comparative que pour un même embryon, les doses de thymidine tritiée injectées n'étant pas rigoureusement égales, et les temps d'exposition des autoradiographies étant différents pour des embryons différents.

Après 10 jours d'élevage, on retrouve le marquage *in toto* de l'embryon. Avec des temps d'exposition des autoradiographies atteignant ou dépassant un mois, on observe encore de la radioactivité dans tous les noyaux des larves.

Nous avons recherché si les injections de thymidine tritiée produisaient un effet létal, ou des perturbations dans le développement. Dans ce but des séries de larves marquées par la thymidine au stade blastula ont été élevées. Elles ont dépassé la métamorphose, et certaines atteignent à

l'âge de neuf mois une taille comparable à celle de témoins. Ni l'injection elle-même, ni la dose de radioactivité utilisée ne perturbent donc le développement larvaire et post-larvaire.

Les précédents résultats montrent que la radioactivité induite dans les blastomères d'Amphibiens par l'incorporation de thymidine tritiée est exclusivement nucléaire. L'acquisition de cette radioactivité, ou au contraire sa décroissance, sont d'autant plus rapides que l'activité mitotique des cellules considérées est plus intense. L'ectoderme se marque rapidement, mais la décroissance de la radioactivité de chaque noyau y est rapide. L'endoderme se marque lentement, mais d'une manière beaucoup plus durable. Le mésoderme représente un cas moyen.

Cette méthode permet de marquer même les cellules les plus profondes des embryons. La finesse et la durée de ce marquage sont supérieures à celles des marques colorées. On obtient ainsi des générations de cellules, dont le devenir au cours de l'organogenèse peut être suivi avec précision, notamment pour l'étude des migrations cellulaires, telles celles de la crête neurale, et la mise en place des territoires internes.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) N. Bieliavsky et R. Tencer, *Exp. Cell Res.*, 21, 1960, p. 279-285.
(2) R. Tencer, *Nature*, 190, n° 4770, 1961, p. 100-101.
(3) A. Ficq, *Arch. Biol.*, 66, 1955, p. 509-524.
(4) L. Gallien et M. Durocher, *Bull. Biol. France et Belgique*, 47, 1957, p. 97-114.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Nécessité de la transformation de la thyroxine en acide tétraiodothyroacétique, préalable à son action sur la respiration des tissus* in vitro. Note (*) de Mlle **Arlette Jacob**, présentée par M. Robert Courrier.

La thyroxine ajoutée au milieu de Tyrode glucosé, est sans action sur la respiration du tissu hépatique prélevé sur des rats nourris à un régime hypoprotéique depuis plusieurs mois. Cette inactivité de l'hormone est due à une déficience en certaines enzymes, ce qui ne permet plus la transformation de la thyroxine en Tétrac.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que la thyroxine (T_4), ajoutée au milieu de Tyrode glucosé, augmentait sans temps de latence la respiration des coupes de tissu hépatique, lorsque le foie était prélevé sur un animal nourri à un régime complet X_0, riche en vitamines, mis au point par Le Breton [2].

Les résultats négatifs que nous obtenions simultanément, lorsque les foies provenaient d'animaux ingérant des régimes commerciaux, nous ont incitée à étudier le rôle de divers facteurs alimentaires du régime [3].

Comme il était communément admis que la thyroxine, forme inactive de l'hormone, devait se transformer en une forme active, il nous a semblé naturel d'envisager, lors d'une telle transformation, l'intervention d'une ou plusieurs enzymes. L'appauvrissement du régime en protéines, devait entraîner la disparition plus ou moins complète de telle ou telle enzyme, et en conséquence, empêcher l'action de l'hormone, si celle-ci n'était plus activée.

Conditions expérimentales. — Les rats reçoivent, dès le sevrage (trois semaines), un régime hypoprotéique différant du régime témoin X_0 par la seule teneur en protéines : 8 % au lieu de 22 %. On ne commence à étudier l'action de T_4 sur le foie de ces animaux qu'après dix semaines d'ingestion du régime, car la disparition de certaines enzymes est progressive et assez lente. D'autre part, les foies des jeunes rats sont insensibles à l'action de l'hormone [3].

Les mesures de respiration se font sur coupes, selon la technique de Warburg, dans les conditions expérimentales définies précédemment [1].

Résultats. — Le tableau I nous montre que, chez les animaux nourris au régime hypoprotéique, la thyroxine augmente peu la respiration des foies après trois mois de régime, et plus du tout après cinq mois de régime. Par contre, l'hormone augmente la respiration des foies prélevés sur des rats témoins du même âge, mais nourris au régime X_0.

Ces faits montrent donc la nécessité de la présence d'une quantité suffisante de protéines dans le régime pour que T_4 puisse agir, et plaident en faveur d'un rôle joué par certaines protéines-enzymes lors de l'activation de l'hormone. Les résultats de Thibault et Pitt-Rivers [4], ainsi que les études faites sur le métabolisme de la thyroxine par Roche et coll. [5],

par Lardy et coll. ([6]), nous ont fait penser qu'il pouvait s'agir de la transformation de la thyroxine en acide tétraiodothyroacétique (T_4 A ou Tétrac). Une telle transformation nécessite l'intervention de l'aminoacide oxydase et d'une décarboxylase; or, Wainio et coll. ([7]) ont précisément montré que la teneur du foie en aminoacide oxydase diminuait lors de l'ingestion d'un régime protéinoprive.

TABLEAU I.

Rat n°	Age (mois).	Témoin sans T_4 — Q_{O_2}.	3.10^{-9} g T_4. Q_{O_2}.	3.10^{-9} g T_4. Δ %.	3.10^{-5} g T_4. Q_{O_2}.	3.10^{-5} g T_4. Δ %.
1	3,5	2,23	2,58	+15	2,68	+20
2	3,5	2,28	2,60	+14	2,64	+15
3	4	2,64	3,03	+15	2,95	+12
4	4	2,40	2,88	+20	2,58	+ 7
5	4	2,97	2,75	− 7	2,66	− 10
6	4	2,65	2,97	+12	2,96	+12
7	5	2,57	3,12	+21	3,18	+24
8	5	2,20	2,42	+10	2,67	+21
9	5,5	2,51	2,94	+17	2,95	+17
10	5,5	2,56	2,78	+ 8	2,65	+ 4
11	5,5	2,56	2,53	− 1	2,91	+14
12	6	2,25	-	-	2,31	+ 3
13	6	2,15	-	-	2,26	+ 6
14	6	2,51		-	2,56	+ 2
15	6	1,90			1,97	+ 4

Les Q_{O_2} sont exprimés en microlitres O_2 par milligramme de tissu sec par 20 mn.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait agir le Tétrac sur les coupes de foie de ces rats. Les résultats consignés dans le tableau II, nous montrent que la respiration du tissu hépatique, insensible à l'action de T_4, est sensible à celle de T_4 A. Ceci confirme que pour agir, la thyroxine doit subir des modifications comportant, comme étape, la transformation de l'hormone en son dérivé acétique.

TABLEAU II.

Rat n°	Témoin sans T_4 ni T_4A. — Q_{O_2}.	3.10^{-5} g T_4. Q_{O_2}.	3.10^{-5} g T_4. Δ (%).	3.10^{-8} T_4A. Q_{O_2}.	3.10^{-8} T_4A. Δ (%).
12	2,25	2,31	+3	2,77	+23
13	2,15	2,28	+6	2,80	+30
14	2,51	2,56	+2	3,04	+21
15	1,90	1,97	+4	2,69	+39

Les Q_{O_2} sont exprimés en microlitres O_2 par milligramme de tissu sec par 20 mn.

Cependant, nous avons observé que ce Tétrac n'est pas directement actif, puisqu'il reste sans action sur la respiration des foies d'animaux nourris à des régimes lipidoprives ou hypovitaminiques ([3]). Cette influence déterminante de la constitution du régime dans l'action de T_4 ou de T_4 A

sur le Q_{O_2} des coupes de tissu, expliquerait selon nous, les résultats contradictoires obtenus par Thibault et Pitt-Rivers (4) d'une part, Barker (8), Dickens (9) Wiswell (10) d'autre part.

Nos résultats expérimentaux vont dans le sens des hypothèses émises par Nataf et coll. (11) en 1959, par Larson et coll. (12) en 1960. Ayant observé une nette augmentation de la thyroxine circulante chez les animaux soumis à un régime protéinoprive depuis 50 jours, Nataf et coll. en attribuaient la cause à un défaut de l'utilisation périphérique de l'hormone, par suite de la déficience protéique; selon Larson, l'inactivité de la *d*-thyroxine sur les oxydations, pourrait être due à son incapacité à se transformer en son dérivé acétique. Toutes ces expériences, bien que de nature différente, viennent à l'appui de notre conclusion : la thyroxine doit se transformer en son dérivé acétique, le Tétrac, pour augmenter les oxydations du tissu hépatique.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) A. JACOB, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3133.
(2) E. LE BRETON, *Voeding*, 16, n° 4, 1955, p. 377.
(3) A. JACOB, *Thèse*, Paris, 1962.
(4) O. THIBAULT et R. PITT-RIVERS, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 880.
(5) J. ROCHE, R. MICHEL, P. JOUAN et W. WOLF, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 880; *Coll. Ciba Found.*, 10, 1957, p. 168.
(6) H. LARDY, K. TOMITA, F. C. LARSON et E. C. ALBRIGHT, *Endocr.*, 59, 1956, p. 252; *Coll. Ciba Found.*, 10, 1957, p. 156.
(7) W. W. WAINIO, B. EICHEL, H. J. EICHEL, P. PERSON, F. L. ESTES et J. B. ALLISON, *J. Nutr.*, 49, 1953, p. 465.
(8) S. B. BARKER et W. J. LEWIS, *Proc. Exptl. Biol. Med.*, 91, 1956, p. 650.
(9) F. DICKENS et D. SALMONY, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 645.
(10) J. G. WISWELL et S. P. ASPER, *Bull. Johns Hopk. Hosp.*, 102, 1958, p. 115.
(11) B. NATAF, M. SFEZ, A. ASCHKENASY et J. ROCHE, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1932.
(12) F. C. LARSON, K. TOMITA et E. C. ALBRIGHT, *Endocr.*, 65, 1960, p. 336.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse, Villejuif.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *La fonction thyroïdienne à l'aide de* ^{131}I *chez le Protoptère.* Note (*) de M. **René Godet** et Mme **Mireille Dupé**, présentée par M. Robert Courrier.

La fonction thyroïdienne du Protoptère subit d'importantes modifications au cours du cycle annuel caractérisé par une alternance de phase aquatique, et de phase sèche (improprement appelée « estivation »). Ces périodes de vie libre et de vie en cocon sont évidemment liées au régime des pluies et à la physionomie particulière de la station. La phase sèche peut varier de 2 à 9 mois, chaque « marigot » constitue un biotope particulier hébergeant des souches de poissons physiologiquement adaptés ([1]). Ainsi s'est constituée au Sénégal pour le moins, et dans le cadre restreint de la presqu'île du cap Vert notamment, une variété considérable de souches à fonction thyroïdienne différente. Ce sont les stations « Thiaroye » et « Sangane » qui nous ont servi à définir les extrêmes. Un certain nombre de précautions devaient être prises pour définir une activité susceptible de représenter un tracé homogène :

— récolte du lot dans la même station et à une même date;

— animaux au stade de croissance lente et de poids aussi voisin que possible;

— état d'anorexie ou de jeûne artificiel évitant l'influence de la nourriture et permettant une comparaison de la vie en cocon et de la vie aquatique;

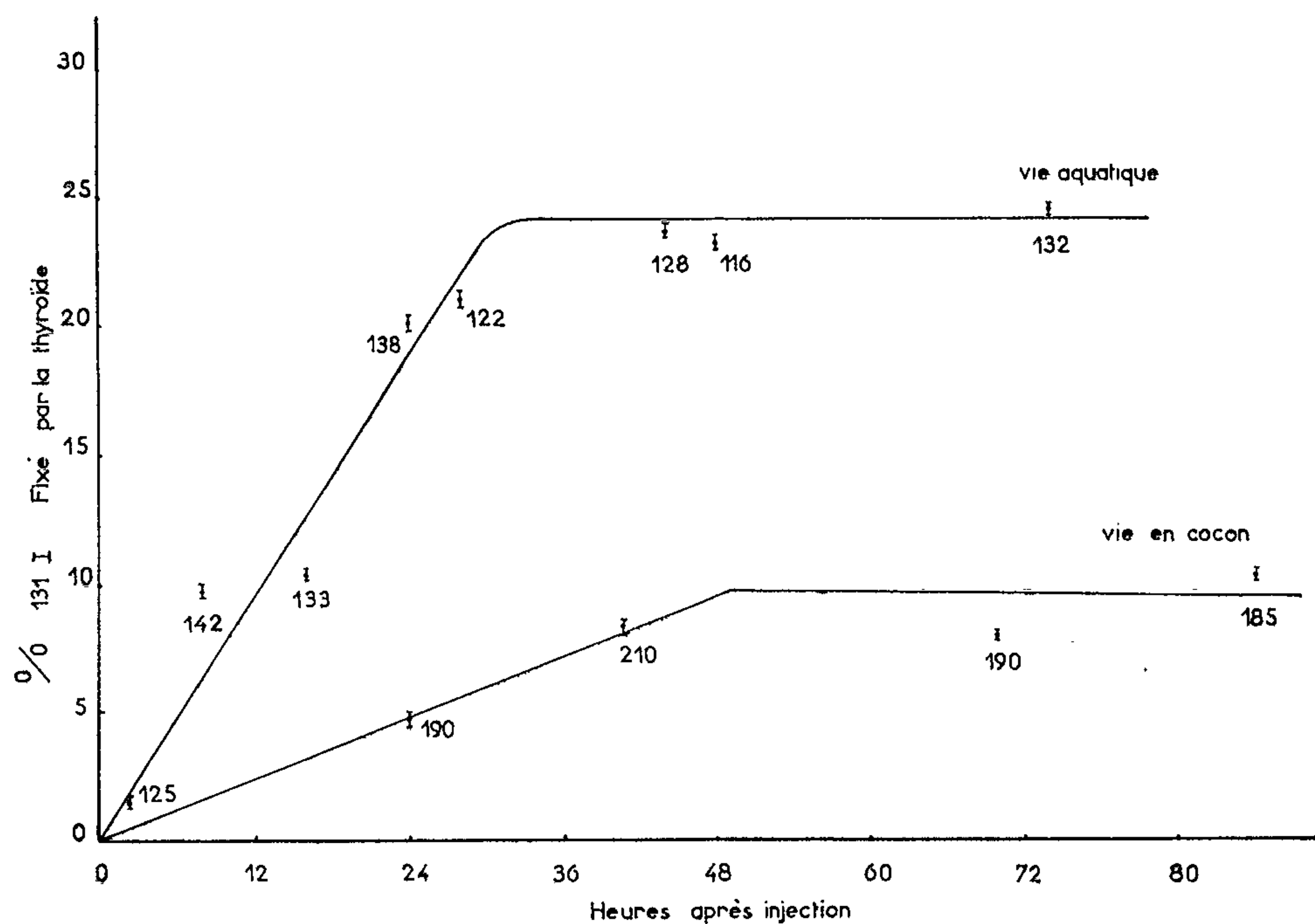
— réserve lipidique identique, puisqu'on sait que l'utilisation des graisses modifie la fixation thyroïdienne de ^{131}I.

La présente Note concerne la fonction thyroïdienne du Proptoptère « Sangane » récolté au moment du passage habituel de la phase humide à la phase sèche. Le lot humide est maintenu anorexique, le lot anhydre en cocon artificiel à 25° selon notre technique habituelle pendant 4 mois. Dans ces conditions, nous avons obtenu une courbe de fixation de ^{131}I très différente pour les deux lots (*fig.*). En nous limitant à des délais de 85 h, il est clair que la fixation thyroïdienne totale en pour-cent de la dose de ^{131}I injectée chez l'individu en cocon, est très inférieure à celle qui est fixée pendant la vie aquatique. De plus, l'allure de la fixation est nettement ralentie jusqu'au palier.

Donc le passage de la vie aquatique à la vie anhydre en cocon s'accompagne d'une forte diminution de la fonction thyroïdienne telle qu'elle a été mise en évidence par la fixation de ^{131}I utilisée en dose traceuse. Nous avons par ailleurs pu montrer la rapidité de cette transformation qui constitue une véritable crise d'hypothyroïdie. Le retour à la vie aquatique montre évidemment le phénomène inverse. La durée de la vie sèche est un facteur de variation aggravant le déficit thyroïdien comme

il est facile de le mettre en évidence sur des animaux conservés plusieurs années au laboratoire.

En résumé : Après avoir donné la courbe de fixation de ^{131}I chez des Protoptères anorexiques en vie aquatique, nous montrons que la vie en cocon se caractérise par une *très forte diminution* du pouvoir de fixation de ^{131}I en dose traceuse ainsi que par un ralentissement de ce phénomène.



Courbe de fixation thyroïdienne de ^{131}I en dose traceuse chez les Protoptères du Sénégal lot « Sangane ». Les points représentant la moyenne (± Es) sont accompagnés du poids de l'animal. Le pour-cent exprime la quantité fixée par rapport à la dose totale injectée.

(*) Séance du 4 juin 1962.

(1) R. Godet, *An. Fac. Sc. Dakar*, 6, 1961, p. 182-201.

(Laboratoire de Physiologie animale, Faculté des Sciences, Dakar.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence d'acide glycérophosphorique dans la « fraction acides ribonucléiques » de Schmidt et Thannhauser.* Note (*) de M. **Jean Montreuil**, Mlle **Paulette Derumez** et M. **Paul Boulanger**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'acide glycérophosphorique a été identifié dans la « fraction acides ribonucléiques » des hydrolysats de tissus et de fractions cytoplasmiques traités selon le procédé de Schmidt et Thannhauser. L'origine phospholipidique de ce composé est discutée ainsi que l'existence de complexes stables de phospholipides et de protéides. Une relation métabolique entre les acides ribonucléiques et les phospholipides est envisagée.

Plusieurs auteurs [(1) à (5)] ont montré que des composés phosphorylés accompagnaient les ribonucléotides dans la « fraction acides ribonucléiques » des tissus traités selon la méthode de Schmidt et Thannhauser (6). Parmi eux, Davidson et coll. [(7), (8)] ont caractérisé plusieurs phosphopeptides et un acide inositolmonophosphorique. La présence d'inositol-phosphates a été confirmée plus tard par Montreuil et Boulanger (9). Cependant, aucune de ces substances ne correspondait à une tache importante qui se situait, sur les chromatogrammes effectués dans le système-solvant : phénol/isopropanol/acide formique/eau (85 : 5 : 10 : 100), entre l'acide orthophosphorique et l'acide uridylique.

Nous avons isolé ce composé par chromatographie préparative sur papier et nous l'avons identifié à un acide glycérophosphorique. Il en possède, en effet, les comportements chromatographiques et électrophorétiques (10). L'hydrolyse phosphatasique libère, en outre, de l'acide orthophosphorique et du glycérol en proportions équimoléculaires.

Teneurs en grammes de phosphore de l'acide glycérophosphorique pour 100 g *de phosphore des acides ribonucléiques de la « fraction acides ribonucléiques » de différents tissus préparés selon la méthode de Schmidt et Thannhauser* (*).

Rate	11,28 ± 1,70	Rein	27 ± 4,70
Foie	18,53 ± 4,64	Cerveau	45 ± 0,50
Poumon	24,51 ± 1,18		

(*) Le « phosphore de l'acide glycérophosphorique » et le « phosphore des acides ribonucléiques » ont été déterminés chromatographiquement (11). Le dernier est obtenu en effectuant la somme des quantités de phosphore de chacun des ribonucléotides.

Le dosage chromatographique de l'acide glycérophosphorique de la « fraction acides ribonucléiques » de différents tissus montre que ce composé représente une proportion importante du phosphore total de cette fraction et que le cerveau en est particulièrement riche (tableau). Ce dernier résultat confirme l'observation de Logan et col. (11) qui estimaient que 50 % du phosphore de la « fraction acide ribonucléique » du cerveau n'était pas de nature nucléotidique.

Il est vraisemblable que l'acide glycérophosphorique provient de l'hydrolyse alcaline des phospholipides. La richesse en ce composé des hydrolysats de cerveau est, à cet égard, démonstrative. En outre, des délipidations très poussées des tissus s'accompagnent d'une diminution notable de la teneur en acide glycérophosphorique des hydrolysats tissulaires sans toutefois l'éliminer totalement. Ce résultat est en faveur de l'existence de complexes stables de phospholipides et de protéides déjà suggérée par les travaux de Hawthorne ([12]), qui a montré la présence d'inositol et de glycérol dans des fractions protéiques de foie de Lapin soumises à des délipidations aussi complètes que possible.

L'étude de la cinétique d'échange du ^{32}P dans l'acide glycérophosphorique des « fractions acides ribonucléiques » du foie entier et des fractions cytoplasmiques montre que sa radioactivité spécifique est supérieure à celle des nucléotides au début de l'incorporation et qu'elle lui devient égale à partir du 2e ou du 3e jour. On peut donc penser qu'il existe, entre les acides ribonucléiques et les phospholipides, une relation métabolique, déjà envisagée par plusieurs auteurs [([13]) à ([16])].

(*) Séance du 18 juin 1962.

([1]) P. Boulanger et J. Montreuil, *Biochim. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 619.
([2]) J. N. Davidson et R. M. S. Smellie, *Biochem. J.*, 52, 1952, p. 594 et 599.
([3]) J. N. Davidson, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 49.
([4]) Y. Moulé, *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 204.
([5]) P. Mandel, Communication personnelle.
([6]) G. Schmidt et S. J. Thannhauser, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.
([7]) G. W. Crosbie, W. C. Hutchinson, W. M. Mc Indoe, M. Childs et J. N. Davidson, *Biochim. Biophys. Acta*, 14, 1954, p. 580.
([8]) W. C. Hutchinson, G. W. Crosbie, C. B. Mendes, W. M. Mc Indoe, M. Childs et J. N. Davidson, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 44.
([9]) J. Montreuil et P. Boulanger, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 367.
([10]) L'acide glycérophosphorique se place, sur les électrophorégrammes réalisés dans le tampon de Davidson et Smellie ([2]) (citrate trisodique 0,02 M; pH 3,5), entre l'acide uridylique et l'acide orthophosphorique.
([11]) J. E. Logan, W. A. Mannell et R. J. Rossiter, *Biochem. J.*, 52, 1952, p. 480.
([12]) J. N. Hawthorne, *Biochim. Biophys. Acta*, 26, 1957, p. 636.
([13]) P. O. P. Ts'O et C. S. Sato, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 5, 1959, p. 59.
([14]) G. D. Hunter et G. N. Godson, *Nature*, 189, 1961, p. 140.
([15]) G. N. Godson et G. D. Hunter, *Biochem. J.*, 79, 1961, p. 37 P.
([16]) Travail effectué avec l'aide financière du Fonds National de la Recherche Scientifique et Technique (Convention de Recherche n° 61. FR. 219).
([17]) J. Montreuil, P. Derumez et P. Boulanger, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3100

(Laboratoire des Hétéroprotéides du Service de Biochimie cellulaire de l'Institut de Recherches sur le Cancer de Lille.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les acides glycérophosphatidiques des mycobactéries.* Note (*) de M[lles] **Marguerite Faure** et **Jacqueline Maréchal**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les acides glycérophosphatidiques des mycobactéries (*Mycobacterium tuberculosis hominis, bovis et avium*, le B. C. G. et *M. flei*) sont constitués principalement par du diphosphatidylglycérol. Dans le B. C. G., ce phosphatide contient des quantités approximativement équimoléculaires d'acide palmitique et d'acide oléique.

Nous avions séparé des phosphatides des bacilles tuberculeux une fraction très soluble dans le métanol que nous avions dénommée « acides phosphatidiques simples » pensant qu'elle était constituée par des acides monoglycérophosphatidiques du type de ceux isolés des végétaux par Chibnall et Channon [(1), (2)]. Nos résultats ont été confirmés par Vilkas et Lederer en 1956 (3). Ayant constaté que cette fraction possédait une activité sérologique élevée comme haptène de Wassermann, nous avons recherché si elle renfermait du cardiolipide (diphosphatidylglycérol). C'est en effet ce phosphatide qui représente l'élément majeur de cette fraction et les acides monoglycérophosphatidiques ne sont présents qu'en très faible proportion.

Nous avons utilisé pour préparer ces phosphatides une méthode analogue à celle employée pour l'obtention du cardiolipide à partir du muscle cardiaque (4) : extraction avec du méthanol, précipitation des phosphatides à caractère acide sous forme de sel de baryum, séparation des acides glycérophosphatidiques grâce à la solubilité de leur forme acide libre dans l'éthanol, précipitation sélective du diphosphatidylglycérol de sa solution acide par le chlorure de baryum, puis précipitation de l'acide monoglycérophosphatidique par addition d'acétate de baryum.

Les mycobactéries sont cultivées sur milieu de Sauton et elles sont récoltées lorsqu'elles ont atteint leur développement maximal. La durée de la culture varie selon les souches étudiées ici : B. C. G. Institut Pasteur, deux semaines; bacille tuberculeux humain souche Test, bacille tuberculeux bovin souche Behring, bacille de la fléole, trois semaines; bacille tuberculeux aviaire souche faisan 3, quatre semaines.

Les corps bacillaires sont lavés avec de l'eau puis déshydratés avec de l'acétone à la température du laboratoire. Les amas bactériens sont dissociés dans l'acétone à l'aide d'un broyeur rotatif à grande vitesse (ultra-turrax) et l'on effectue deux traitements avec de l'acétone chaude afin d'extraire les substances cireuses. Après élimination de l'acétone, les phosphatides sont extraits avec du méthanol : deux fois pendant 1 h à 56°. Les solutions méthyliques filtrées après refroidissement à la température du laboratoire sont additionnées de Cl_2Ba. Les sels de baryum purifiés par dissolution dans l'éther et précipitation par le méthanol sont

décomposés par traitement de leur solution éthérée par du méthanol chlorhydrique et de l'eau. On sépare de ces phosphatides, sous leur forme acide libre, la partie soluble dans l'éthanol qui renferme les divers acides glycérophosphatidiques. Par addition de chlorure de baryum à cette solution acide, on précipite le diphosphatidylglycérol sous forme de sel de baryum grâce à sa fonction acide très forte; ce sel de baryum est purifié par dissolution dans l'éther dans lequel il donne une gelée comme le cardiolipide et précipitation par du méthanol, puis on le convertit en sel de sodium : produit I. A la solution mère de précipitation du diphosphatidylglycérol, on ajoute de l'acétate de baryum : l'acidité chlorhydrique étant convertie en acidité acétique, le sel de baryum de l'acide monoglycérophosphatidique peut se former et s'insolubiliser. Le précipité obtenu par addition d'acétate est beaucoup moins important que le précipité précédent obtenu par addition du chlorure : 1/20 environ. Le précipité est purifié par dissolution dans l'éther et précipitation par du méthanol, puis il est converti en sel de sodium : produit II.

Les produits I et II sont examinés par chromatographie sur papier imprégné d'acide silicique selon la technique de Marinetti [5]. Les figures obtenues sont pratiquement les mêmes quelle que soit la mycobactérie étudiée. Les chromatogrammes des produits I montrent la présence d'une substance qui se comporte comme le témoin cardiolipide : même R_f, coloration avec l'acide osmique et le réactif du phosphore, pas de coloration avec la ninhydrine, fluorescence bleue avec la rhodamine; cette substance principale est accompagnée d'une très petite quantité d'un phosphatide qui se comporte comme un témoin de semi-lyso-cardiolipide (molécule de cardiolipide ayant perdu un acide gras). Les chromatogrammes des produits II révèlent la présence de deux phosphatides (coloration : acide osmique positive, ninhydrine négative, fluorescence bleue avec la rhodamine). L'un de ces composés se comporte comme le témoin acide monoglycérophosphatidique, l'autre qui présente un R_f nettement supérieur est de nature inconnue.

Nous avons préparé à partir du B. C. G. les produits I et II en plus grande quantité que pour les autres mycobactéries afin de les analyser à l'aide des techniques décrites dans [6]. Les résultats obtenus montrent que le produit I est un diphosphatidylglycérol qui diffère du cardiolipide par la nature de ses acides gras : P, 4,13 %; indice d'iode, 31; fonction acide fort/P, 1,03; fonction acide faible/P, 0; glycérol/P, 1,51; acide gras/P, 1,96. On fractionne les acides gras en acides solides et acides liquides par cristallisation dans l'acétone à — 40°; la détermination du poids moléculaire et de l'indice d'iode ainsi que l'étude chromatographique sur papier des fractions obtenues montrent que le diphosphatidylglycérol du B. C. G. renferme des quantités approximativement équimoléculaires d'acide palmitique et d'acide oléique et une petite quantité d'un acide gras saturé liquide qui est vraisemblablement l'acide tuberculostéarique.

L'activité sérologique du diphosphatidylglycérol comme haptène de Wassermann est analogue à celle du cardiolipide; elle est cependant légèrement inférieure probablement à cause de la nature des acides gras présents ([7]). Par chromatographie sur colonne d'acide silicique, nous avons séparé la substance qui souille légèrement le diphosphatidylglycérol dans le produit I. L'analyse a confirmé que ce produit est un semi-lyso dérivé du diphosphatidylglycérol : glycérol/P, 1,53; acide gras/P, 1,43. Ce composé est vraisemblablement un *arte fact* de préparation dû au traitement acide subi par les phosphatides.

Avant d'être analysé, le produit II provenant du B. C. G. est purifié. Les impuretés azotées sont éliminées par précipitation de la solution éthérée du sel de baryum par le méthanol en présence de 10 % d'acide acétique. Par fractionnement sur une colonne d'acide silicique, on sépare une très faible quantité de la substance qui, par chromatographie sur papier, se comporte comme l'acide monoglycérophosphatidique et dont le rapport glycérol/phosphore = 1,06.

On constate donc que, contrairement à ce qui avait été affirmé antérieurement, les mycobactéries ne renferment qu'une très faible quantité d'acide monoglycérophosphatidique; par contre, elles contiennent une forte proportion (au moins 50 fois plus) de diphosphatidylglycérol au stade de développement examiné ici. Nous n'avons pas décelé de phosphatidylglycérol, autre acide glycérophosphatidique naturel connu, mais la méthode utilisée dans ce travail ne permet pas d'exclure la présence de ce composé.

(*) Séance du 18 juin 1962.

([1]) M. Machebœuf et M. Faure, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 700.
([2]) M. Faure, *Thèse Sciences*, Paris, 1940.
([3]) E. Vilkas et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 111.
([4]) M. Faure et M.-J. Coulon-Morelec, *Ann. Institut Pasteur*, 91, 1956, p. 537.
([5]) G. V. Marinetti, J. Erbland et J. Kochen, *Federation Proc.*, 16, 1957, p. 837.
([6]) M.-J. Coulon-Morelec et M. Faure, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1071 et 44, 1962, p. 171.
([7]) M. Faure, *Ann. Institut Pasteur*, 76, 1949, p. 465.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

PHARMACOLOGIE CELLULAIRE. — *Sur l'évaluation de la persistance de l'activité antimitotique des agents alcoylants en solution.* Note (*) de MM. **Guy Deysson** et **René Truhaut**, présentée par M. René Fabre.

Lorsque des racines ont été plongées dans une solution extemporanée d'un composé alcoylant pendant 5 mn, 1 h ou d'une manière continue, l'examen comparatif des cellules méristématiques 24 h plus tard permet une évaluation chiffrée de la persistance de l'activité antimitotique. Cette technique a été appliquée à un certain nombre de composés alcoylants à groupements β-chloréthyle.

On sait que l'activité antimitotique des composés à groupements β-chloréthyle est liée à l'ionisation d'un atome de chlore. Le sulfure de β-chloréthyle, par exemple, produit très rapidement, du fait de cette ionisation, un ion carbonium qui réagit avec l'eau et l'on estime à 50 % la quantité d'ypérite qui est hydrolysée en 5 mn dans le cas d'une solution en milieu neutre à 37°C. Les « moutardes azotées », par contre, se stabilisent pendant un certain temps après ionisation, par suite de leur cyclisation en groupements éthylène-imoniums (1). Ces conditions rendent difficile l'évaluation précise des caractéristiques de l'activité antimitotique de ces composés et leur comparaison avec d'autres types d'antimitotiques, dans l'incertitude où l'on est souvent de l'évolution du composé au cours de l'expérience. D'autre part, il faut également tenir compte du fait que le produit d'hydrolyse peut être actif par lui-même. Il est donc souhaitable de pouvoir apprécier l'évolution des propriétés antimitotiques d'une solution en fonction du temps. Or, pour les composés instables, une difficulté provient du fait que les effets d'un traitement sur l'activité mitotique d'une population de cellules ne peuvent être étudiés efficacement que s'ils ont porté sur une durée assez longue (de plusieurs heures au minimum). C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'établir un protocole expérimental spécialement adapté à l'évaluation de la persistance des propriétés antimitotiques.

Nous utilisons des germinations de Pois (*Pisum sativum* L.) provenant d'un même lot de graines sélectionnées, obtenues dans les mêmes conditions et dont les racines mesurent entre 20 et 30 mm. Quatre lots de cinq plantules sont utilisés pour l'étude de chaque concentration. Le premier lot constitue le témoin et les racines des plantules sont plongées dans du liquide de Knop dilué au demi. Les racines du second lot sont immergées 5 mn dans la solution du composé à étudier, préparée extemporanément avec du liquide de Knop au demi, puis sont transportées dans le liquide témoin. Les racines du troisième lot sont traitées pendant 1 h par le composé à étudier puis transportées dans le liquide témoin. Enfin, les racines du quatrième lot restent en permanence dans la solution du composé à étudier. Vingt-quatre heures après le début de l'expérience, l'allongement de toutes les racines est mesuré et les méristèmes radiculaires sont prélevés pour

examen cytologique après coloration à l'orcéine acétique et dissociation. La difficulté de cette technique réside évidemment dans la nécessité de préparer très rapidement les solutions; en pratique, avec une disposition minutieuse du matériel et une conduite rationnelle des manipulations, il faut environ 5 mn pour la mise en route de l'expérience.

L'étude d'un composé consiste à déterminer, pour chaque type de traitement (5 mn, 1 h et 24 h), la plus forte concentration qui laisse persister une activité mitotique normale. On constate alors, dans le cas d'un composé stable ou dont le produit de transformation est également antimitotique, que la concentration maximale inactive devient de plus en plus faible au fur et à mesure que le traitement est prolongé. Au contraire, dans le cas d'un composé dont la solution est très instable, la prolongation du traitement n'abaisse pas la concentration maximale inactive. Ainsi, l'écart existant entre la concentration maximale inactive à la suite d'un traitement de 5 mn suivi d'un retour de 24 h sur milieu normal et à la suite d'un traitement de 24 h constitue-t-il un indice de la persistance de l'activité antimitotique d'un composé.

Nous avons appliqué cette technique à l'étude de l'activité antimitotique de divers composés à groupements β-chloréthyle sur lesquels nous avions déjà expérimenté antérieurement.

Composés étudiés.	Concentrations maximales inactives. 5 mn.	1 h.	24 h.	Écart entre les concentrations extrêmes.
Sulfure de bis-(β-chloréthyle) (2)....	10^{-8} M	10^{-8} M	10^{-8} M	0
β-chloréthylcarbamate d'éthyle (3)....	$>10^{-6}$ M	5.10^{-7} M	$3,3.10^{-7}$ M	>3
Bis-(β-chloréthyl) *p*-aminophénylalanine (forme L) (4).............	$>10^{-6}$ M	10^{-6} M	$3,3.10^{-7}$ M	>3
Tri-(β-chloréthyl) amine (2).........	10^{-8} M	5.10^{-9} M	10^{-9} M	10
Bis-(β-choréthyl) diamide de l'ester *o*-propylorthophosphorique (5).....	$>10^{-4}$ M	$>10^{-4}$ M	10^{-5} M	>10
Bis-(β-choréthylamino) 1.6-désoxy 1.6-D-mannitol (6)..............	2.10^{-4} M	10^{-5} M	5.10^{-6} M	40
N-oxyde de méthyl-bis-(β-chloréthyl) amine (7).......................	$>10^{-4}$ M	5.10^{-6} M	5.10^{-7} M	>200
Oxyde de bis-(β-chloréthyle) (2).....	$>10^{-5}$ M	10^{-6} M	5.10^{-8} M	>200

Le tableau qui précède met clairement en évidence les faits déjà connus de l'extrême instabilité du sulfure de bis-(β-chloréthyle), de la faible persistance de l'activité de la tri-(β-chloréthyl)-amine et, à l'opposé, de la stabilité de l'oxyde de bis-(β-chloréthyle) (qui présente, d'ailleurs, rappelons-le, des caractéristiques de cytotoxicité différentes). Il permet de constater que les solutions de certains dérivés des moutardes azotées ont une activité antimitotique fugace, tandis que, pour d'autres [comme le bis-(β-chloréthylamino) désoxymannitol et surtout le N-oxyde de méthyl-bis-(β-chloréthyl)-amine)], il devient possible d'évaluer avec précision le degré de persistance des propriétés antimitotiques.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) C. C. PRICE, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 68, 1957, p. 663-668; A. LOVELESS, Communication personnelle.

(2) R. TRUHAUT et G. DEYSSON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 732; *cf.* également G. DEYSSON et R. TRUHAUT, *Bull. Cancer*, 46, 1959, p. 762-769.

(3) R. TRUHAUT et G. DEYSSON, *Ann. Pharm. franç.*, 17, 1959, p. 177-188.

(4) R. TRUHAUT et G. DEYSSON, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1126.

(5) G. DEYSSON et R. TRUHAUT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 468.

(6) G. DEYSSON et R. TRUHAUT, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 215.

(7) R. TRUHAUT et G. DEYSSON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1605.

(*Unité de Chimiothérapie de l'Institut Gustave Roussy* et *Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Ionisation des sels de calcium et réponse physiologique : iléon et utérus isolés de Cobaye.* Note (*) de MM. **Guillaume Valette** et **Claude Carron**, transmise par M. Maurice Fontaine.

L'amplitude des contractions histaminiques de l'iléon isolé de Cobaye dépend de la nature et de la concentration du sel de calcium dissous dans le milieu de survie, mais n'est pas reliée directement à son degré d'ionisation. Il en est de même pour l'utérus isolé de Cobaye vis-à-vis du tétracémate. Ce dernier sel se distingue du formiate et du gluconate en ce qui concerne le coefficient d'utilisation calcique.

L'un de nous a montré que le calcium à l'état non ionisé est utilisable par certains organes isolés ([1]), et que, cependant, l'intestin en survie présente un comportement différent lorsque le milieu contient des sels organiques de calcium peu dissociés plutôt que du chlorure ([2]). Comme nous avons constaté que l'amplitude des battements des oreillettes isolées de Lapin dépend de la nature et du degré de dissociation du sel calcique pour une même concentration molaire de la solution physiologique ([3]), nous nous sommes proposés d'étudier les relations entre le fonctionnement physiologique de l'iléon et de l'utérus isolés de Cobaye et la dissociation ionique des sels calciques suivants : formiate, gluconate et tétracémate disodique.

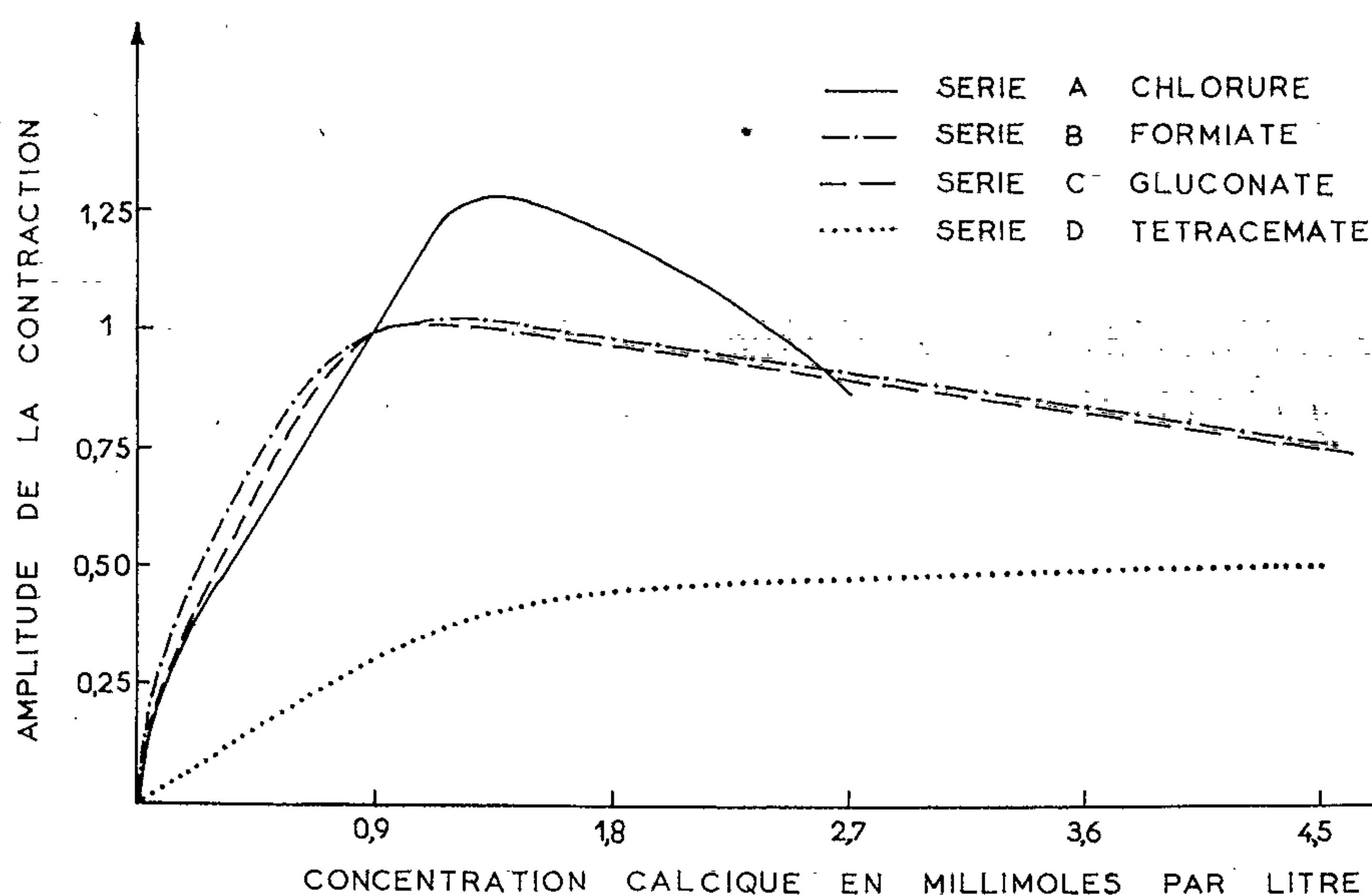
Mode opératoire. — L'iléon, prélevé sur un cobaye de 250 g, est placé à 37°C dans une solution aérée de Tyrode de composition suivante : NaCl, 8 g; KCl, 0,20 g; $MgCl_2$ 6 OH_2, 0,10 g; $CaCl_2$, 0,10 g; $NaHCO_3$, 1 g; glucose, 1 g; eau bidistillée, q. s. pour 1 000 ml. Nous déterminons la dose d'histamine qui provoque des contractions d'amplitude submaximale et constante. Le liquide physiologique est alors remplacé par un bain qui diffère du précédent par la nature de l'anion lié au calcium, chlorure (série A), formiate (série B), gluconate (série C), tétracémate (série D), et la teneur en sel : 0,225, 0,450, 0,675, 0,900, 1,125, 1,35, 1,80, 2,70, 3,60, 4,50 et 5,40 mM/l. Les affusions de la dose d'histamine choisie sont répétées jusqu'à amplitude constante. Les contractions obtenues dans un liquide d'une série donnée sont encadrées par celles qui sont élicitées dans le liquide de Tyrode normal (A : 0,90 mM/l). L'évaluation quantitative des résultats est réalisée en rapportant l'amplitude moyenne des contractions dans un milieu déterminé à l'amplitude de la contraction dans le liquide de Tyrode normal, prise comme unité.

Dans une autre série d'expériences, nous opérons sur l'utérus, prélevé sur un cobaye femelle impubère de 150 g, et nous comparons les contractions histaminiques obtenues dans un liquide de Tyrode normal aux réponses provoquées dans les milieux A : 0,090, 0,140, 0,180, 0,225 et 0,90 mM/l et dans le milieu D : 0,90 mM/l.

Résultats. — 1. *Iléon isolé.* — Pour chaque sel de calcium étudié,

les variations de l'amplitude de la réponse à la dose d'histamine choisie sont portées en fonction de la concentration en calcium, ainsi que le montre la figure 1.

Pour le chlorure, le formiate et le gluconate, en deçà de 0,90 mM/l, l'amplitude de la contraction histaminique est inférieure à l'unité, et ses variations sont proches les unes des autres pour les trois sels. Il est remarquable de constater que pour 0,90 mM/l, l'amplitude est égale à l'unité pour les trois composés calciques, alors qu'elle atteint seulement 0,3 pour



Amplitudes de la contraction histaminique de l'iléon isolé de Cobaye en fonction de la concentration en divers sels de calcium dans le liquide de survie.

le tétracémate. Au-delà de 0,90 mM/l, l'amplitude de la contraction croît jusqu'à un maximum pour 1,35 mM/l de chlorure, décroît après un plateau situé entre 0,90 et 1,80 mM/l de façon identique pour le formiate et le gluconate, augmente de plus en plus lentement et sans jamais atteindre l'unité pour le tétracémate. A partir du maximum de la courbe du chlorure, on constate l'apparition de phénomènes toxiques déjà décrits par l'un de nous [2] : mouvements pendulaires, variations de tonus, inconstance des réponses. Ces manifestations n'apparaissent nettement qu'à partir de 4,50 mM/l pour le formiate et le gluconate, alors que le tétracémate est très bien supporté pour toutes les concentrations essayées.

2. *Utérus isolé.* — La dose d'histamine qui provoque une contraction submaximale de l'utérus dans le milieu A (0,90 mM/l) n'entraîne qu'une contraction environ 17 fois plus faible si le chlorure est remplacé par du tétracémate (0,90 mM/l) ou si la concentration en chlorure est abaissée à 0,16 mM/l. Par l'utilisation d'une dose d'histamine double ou quadruple, les amplitudes de contraction sont accrues dans la même proportion dans

les deux milieux A (0,16 mM/l) et D (0,90 mM/l). Les courbes dose-action pour l'histamine sont donc parallèles dans ces deux milieux.

Discussion. — D'après les courbes de la figure 1, nous voyons que l'iléon se comporte dans un liquide de Tyrode contenant 0,90 mM/l de calcium sous forme chélatée de la même façon que dans un milieu ne contenant que 0,16 mM/l de cet élément sous forme de chlorure. Nous avons vérifié que, parallèlement, une autre fibre lisse, l'utérus de Cobaye femelle impubère, se contracte avec la même amplitude dans ces deux milieux. Ces résultats nous permettent de confirmer que les deux muscles lisses sont capables d'utiliser le calcium sous forme chélatée. Toutefois les phénomènes contractiles qui traduisent cette utilisation sont d'importance inégale.

Nous avons cherché, d'autre part, à établir une relation entre le fonctionnement physiologique de l'iléon isolé de Cobaye et la dissociation ionique des sels de calcium précédemment étudiée ([3]). En calculant pour l'iléon comme nous l'avons fait pour les oreillettes isolées de Lapin le coefficient d'utilisation calcique, nous obtenons respectivement pour le formiate, le gluconate et le tétracémate à la concentration de 0,90 mM/l, les valeurs 1, 1 et 0,16, alors que les degrés d'ionisation relatifs sont : 0,952, 0,875 et 0,0035 ([4]). On ne peut donc, surtout dans le cas du tétracémate, établir de relation entre l'ionisation des sels de calcium et l'amplitude des contractions histaminiques des muscles lisses étudiés. Il apparaît nettement qu'un sel de calcium très peu dissocié, le tétracémate, permet une contraction histaminique de l'iléon qui est impossible en l'absence de calcium. Les éléments constitutifs de l'intestin (protéines ou lipides) semblent donc pouvoir déplacer le calcium de son complexe avec le tétracémate disodique.

Conclusion. — L'iléon isolé de Cobaye fonctionne en présence de chlorure, de formiate ou de gluconate de façon très voisine, alors que dans un milieu au tétracémate les contractions histaminiques quoique réduites sont beaucoup plus importantes que ne le laisserait prévoir le degré de dissociation du complexe. Il en est de même pour l'utérus vis-à-vis de ce dernier.

(*) Séance du 18 juin 1962.

([1]) G. Valette, Y. Cohen et H. Huidobro, *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 409.
([2]) G. Valette et H. Huidobro, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2093.
([3]) G. Valette et C. Carron, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2859.
([4]) P. Wehber, *Z. Analyt. Chem.*, 153, 1956, p. 249.

(Laboratoire de Pharmacodynamie de la Faculté de Pharmacie de Paris, C. E. A. et C. N. R. S.)

BACTÉRIOLOGIE. — *Modalités de l'adaptation du bactériophage* Vi II *à quelques lysotypes nouveaux de* Salmonella typhi. Note (*) de MM. **Pierre Nicolle** et **Jean-François Vieu** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Alors que l'adaptation du phage Vi II au lysotype M 1 de Craigie est purement phénotypique, les adaptations du même phage aux lysotypes nouveaux M 2, M 3 et M 4 (?) sont à la fois phénotypiques dans leur spécificité et génotypique dans l'aptitude de ces phages à récupérer en une seule étape, une fois leur spécificité effacée, l'activité lysotypique qu'ils avaient acquise la première fois en deux étapes.

Les préparations adaptées du phage Vi II *utilisées pour la lysotypie du bacille typhique.* — La lysotypie de *S. typhi* par la méthode de Craigie et Yen complétée par Craigie et Felix, s'effectue au moyen de diverses préparations (actuellement 72) d'un même bactériophage, le phage Vi II. L'une de ces préparations, le phage Vi II sauvage ou phage A, n'a subi aucune adaptation préalable; à la plus grande dilution qui donne encore la lyse confluente dans une culture du lysotype A en nappe continue sur gélose, il est spécifique de celui-ci, car il est beaucoup moins actif sur les autres lysotypes.

Chacune des autres préparations du phage Vi II a été adaptée à un lysotype différent; elle agit en outre toujours sur le lysotype A et quelquefois sur un ou plusieurs lysotypes hétérologues. Dans la grande majorité des cas, les préparations adaptées ont été obtenues à partir du phage A. Cependant, le phage A étant parfois dépourvu d'activité, il a été nécessaire de choisir un phage déjà adapté comme phage de départ.

Anderson et Fraser ([2]) ont démontré que le phage Vi II subissait au cours de son adaptation aux divers lysotypes de *S. typhi* deux types de variations : 1° une modification induite par la bactérie et entièrement réversible par une simple régénération sur le lysotype A. Cette modification est donc phénotypique et 2° une modification indépendante de la bactérie, irréversible, donc génotypique (mutation). Parfois on observe une double modification, phénotypique et génotypique.

Origine et spécificité lysotypique des préparations du phage Vi II *adaptées à quelques lysotypes nouveaux découverts par le Centre français de la Lysotypie entérique* ([3]). — 1° Le phage M 1 (préparation du phage Vi II adaptée au lysotype M 1) a été obtenu par Craigie et Yen en 1939 à partir d'une plage produite par le phage A dans une culture sur gélose du lysotype M 1. Convenablement dilué (tableau I *a*), il donne la lyse confluente (LC) sur les lysotypes A et M 1 et seulement quelques plages (+) sur les lysotypes M 2 et M 3.

TABLEAU I.

Lysotypes.	Phage Vi II A (à la dilution limite).	(a) Images des actions lytiques produites par les phages du groupe M. M 1.	M 2.	M 3.	M 4 (?).	(b) Phages du groupe M désadaptés par passage sur le lysotype A. M 1/A.	M 2/A.	M 3/A.	M 4 (?)/A.
A.........	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC
M 1.......	—	LC	LC	LC	LC	—	—	—	—
M 2.......	—	+	LC	—	LC	—	—		—
M 3.......	—	+	—	LC	LC	—			—
M 4 (?)....	—	—	+	—	LC	—	—	—	—

TABLEAU II.

Lysotypes.	(a) Phages désadaptés par passage sur le lysotype A, puis réadaptés au lysotype M 1. M 1.	M 2.	M 3.	M 4 (?) (*).	(b) Phages désadaptés par passage sur le lysotype A, puis réadaptés au lysotype M 2. M 1 (*).	M 2.	M 3 (*).	M 4 (?).
A...........	LC	LC	LC			LC		LC
M 1..........	LC	LC	LC			LC		LC
M 2..........	+	LC	—			LC		LC
M 3..........	+	—	LC			—		<LC
M 4 (?).......	—	+	—			—		<LC

Lysotypes.	(c) Phages désadaptés par passage sur le lysotype A, puis réadaptés au lysotope M 3. M 1 (*).	M 2 (*).	M 3.	M 4 (*).	(d) Phages désadaptés par passage sur le lysotype A, puis réadaptés au lysotype M 4 (?). M 1 (*).	M 2 (*).	M 3 (*).	M 4 (?).
A...........			LC	LC				LC
M 1..........			LC	LC				LC
M 2..........			<LC	LC				LC
M 3..........			LC	<LC				<LC
M 4 (?).......			—	<LC				<LC

(*) L'astérisque signifie que le phage désadapté par passage sur le lysotype A, n'a pas fourni de plages dans la culture du lysotype auquel on désirait le réadapter.

2° Le phage M 2 a pu être obtenu de deux manières : la première, qui semble ne réussir que très exceptionnellement, par l'action du phage A sur le lysotype M 2. Le phage M 2 *a* ainsi formé donne, à la dilution appropriée, la lyse confluente sur les lysotypes A, M 1, M 2 et 27 et quelques plages sur le lysotype M 4 (?). La seconde manière consiste à faire agir le phage M 1 sur le lysotype M 2. On obtient alors très facilement un phage M 2 *b* qui produit la lyse confluente sur les lysotypes A, M 1 et M 2 et seulement quelques plages isolées sur divers lysotypes (tableeu I a).

L'adaptation du phage Vi II au lysotype M 2 se fait donc, sauf exception rarissime, en deux étapes : adaptation du phage A au lysotype M 1 et adaptation du phage M 1 au lysotype M 2.

Le phage M 3 provient d'une plage formée dans la culture du lysotype M 3 par le phage M 1. Il agit fortement sur les lysotypes A, M 1 et M 3.

Le phage M 4 (?) a été préparé à partir des plages isolées formées dans une culture du lysotype M 4 (?) par les phages M 2 *a* et M 2 *b*. Il est fortement actif, à la dilution appropriée, sur les quatre lysotypes du groupe.

Désadaptation des phages du groupe M par régénération sur le lysotype A. — Les quatre phages du groupe M perdent, lorsqu'on les régénère sur le lysotype A, leur spécificité lysotypique, mais ils gardent leur activité pour le lysotype A (tableau I *b*). En apparence, chacun d'eux est donc redevenu analogue au phage A. En réalité, trois éventualités sont à considérer : 1° le phage M 1, désadapté par passage sur le lysotype A, puis adapté à nouveau au lysotype M 1, se comporte, au cours de ces opérations exactement comme le phage A l'aurait fait (tableau II *a*, 2e colonne). Son adaptation au lysotype M 1 est donc purement phénotypique; 2° le phage M 2 *a*, désadapté par passage sur le lysotype A, perd lui aussi son activité spécifique pour les lysotypes M 1 et M 2, mais il garde intégralement son activité pour le lysotype hétérologue 27. Celle-ci correspond donc à une modification génotypique pure; 3° les phages M 2 *b* et M 3, une fois désadaptés à leur lysotype homologue, puis adaptés au lysotype M 1, au lieu de se transformer en phage M 1, donnent le premier les réactions du phage M 2, le second celles du phage M 3 (tableau II*a*, 3e et 4e colonnes). De même le phage M 4 (?), réadapté aux lysotypes M 2 et M 3, au lieu de se transformer en phage M 2 et en phage M 3, donne les réactions, un peu faibles, du phage M 4 (?) dans les deux cas (tableau II *b* et *c*).

L'adaptation du phage M 1 aux lysotypes M 2, M 3 et M 4 (?) n'est donc pas exclusivement phénotypique comme celle du phage M 1. Elle laisse aux phages adaptés, puis désadaptés, la possibilité de réacquérir, en une seule étape, par le passage sur un autre lysotype du groupe M [M 1 dans le cas des phages M 2 et M 3, M 2 dans celui du phage M 4 (?)], l'adaptation perdue, dont l'acquisition n'avait pu s'effectuer la première fois qu'en deux étapes.

Cette potentialité du phage désadapté indique que, dans les adaptations du phage M 1 aux lysotypes M 2, M 3 et M 4 (?) interviennent à la fois une modification phénotypique, capable de s'effacer par le passage sur le lysotype A, et une modification génotypique qui, après la désadaptation, persiste sous une forme latente et qu'une réadaptation partielle révèle dans son intégralité.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Gisèle Diverneau, Mlle Anne-Marie du Plessis et Mlle Joëlle Coignard.

(2) E. S. ANDERSON et A. FRASER, *J. Gén. Microbiol.*, 13, 1955, p. 519 et 15, 1956, p. 225.

(3) P. NICOLLE et J.-F. VIEU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4222.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)

MICROBIOLOGIE. — *Variations comparées des acides aminés libres au cours de fermentations aérobies et anaérobies des pailles de blé.* Note (*) de M. **Jean Decau**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En aérobiose, la teneur en acides aminés libres diminue rapidement dès le début de la fermentation pour se maintenir par la suite à un taux très faible; dans l'anaérobiose, en revanche, si la teneur en acides aminés libres décroît aussi très vite, elle se relève ensuite fortement; cette dernière variation est due pour une grande part à l'élévation de la teneur en alanine du milieu anaérobie.

Les fermentations aérobies et anaréobies des pailles étant l'œuvre de microorganismes différents, il a paru intéressant de noter dans quelle mesure ces conditions différentes retentissent sur les variations des acides aminés rencontrés à l'état libre.

Dans ce but, deux séries d'échantillons de paille de blé broyée ont été humectées avec une solution de carbonate d'ammonium (apport de 1 g d'azote pour 100 g de paille) et placées en étuve à 30°C pendant 24 jours. Une des séries a été soumise à de fréquentes agitations de façon à assurer une constante aérobiose tandis que l'autre était maintenue dans une atmosphère ne renfermant pas d'oxygène.

Des prélèvement effectués au bout de 8, 16 et 24 jours ont permis de suivre les variations de la somme des acides aminés libres, celles des fractions neutre et acide de ces acides aminés, ainsi que certaines variations individuelles de ces derniers.

En aérobiose, la somme des acides aminés libres s'abaisse au bout de 7 jours à 15 % environ de la quantité présente au début de la fermentation, puis se maintient sensiblement à ce taux dans les semaines qui suivent.

Tableau I.

	Aérobiose.				Anaérobiose.			
Temps de fermentation (j)...	0.	8.	16.	24.	0.	8.	16.	24.
Pourcentage d'acide glutamique dans le groupe des acides aminés acides....	60	68	80	85	59	-	55	48
Pourcentage d'alanine dans le groupe des acides aminés neutres.........	38	40	40	45	33	72	-	84

Dans l'anaérobiose, au cours de la première semaine de fermentation, la somme des acides aminés libres diminue de façon comparable à celle observée dans l'aérobiose mais, par la suite, la teneur globale en acides aminés se relève et dépasse, rapportée au poids de matière sèche présente dans le milieu, la teneur initiale (graphique I).

Dans quelle mesure, les différents groupes d'acides aminés participent-ils à ces variations ?

Suivant les conditions de milieu, nous observons des variations de sens opposé des proportions des groupes acides et neutres (graphique II).

En milieu aéré, le pourcentage des acides aminés neutres s'abaisse tandis que s'élève celui des acides aminés acides.

En milieu non aéré, au contraire, tandis que diminue beaucoup la proportion des acides aminés acides, augmente celle des acides aminés neutres.

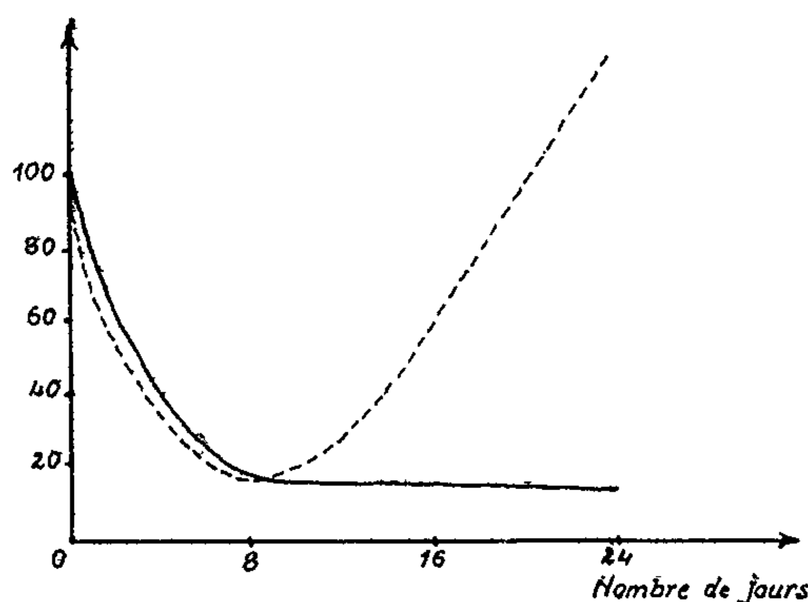


Fig. 1.

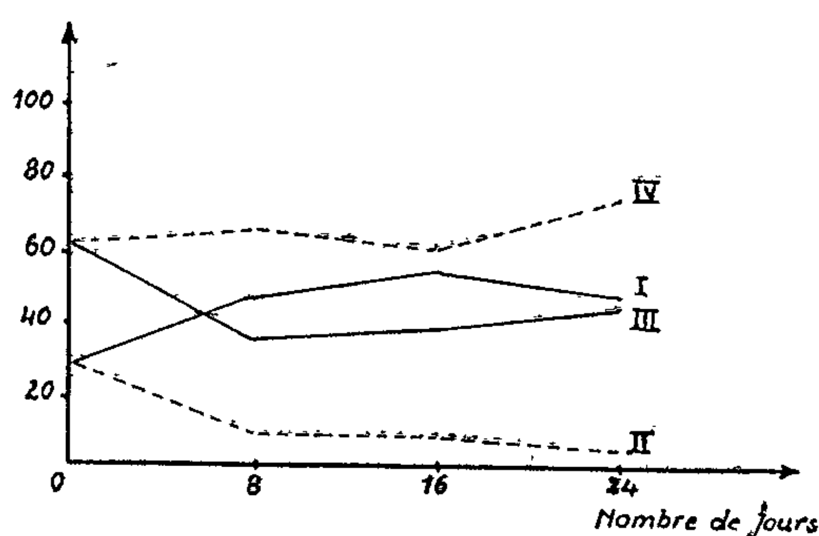


Fig. 2.

Graphique I. — Variation de la somme des acides aminés libres par rapport à la teneur initiale, lors de fermentations de paille en aérobiose (————) et en anaérobiose (— — — —).

Graphique II. — Variation des proportions d'acides aminés libres acides (I et II) et neutres (III et IV) par rapport à la somme des acides aminés libres, au cours de fermentations de paille en aérobiose (————) et en anaérobiose (— — — — — —).

L'analyse de ces groupes a montré (tableau I) qu'en milieu aéré l'acide glutamique est en grande partie responsable de la variation du groupe des acides aminés acides, tandis qu'en milieu non aéré, l'élévation de la proportion des acides aminés neutres est surtout due à l'augmentation très nette de l'alanine. Mais, tandis qu'en milieu aéré, l'importance prise par l'acide glutamique résulte seulement de sa moindre diminution par rapport aux autres acides aminés, en fermentation anaérobie, en revanche, l'augmentation de la proportion d'alanine provient d'une augmentation réelle très importante de cet acide aminé.

En définitive, la teneur globale en acides aminés libres des milieux de culture dépend essentiellement de l'importance relative de deux groupes de phénomènes :

— d'une part, des synthèses, autolyses et excrétions microbiennes ou de la libération d'acides aminés de la paille en cours de décomposition;

— d'autre part, de la dégradation ou de l'assimilation des acides aminés par les microorganismes.

En fermentation aérobie, la dégradation doit l'emporter sur l'excrétion microbienne : les acides aminés libres doivent être utilisés par les microorganismes aussi rapidement que le sont les autres matérieux libres de la paille, glucides hydrosolubles par exemple.

En fermentation anaérobie, l'allure de la courbe (*fig.* 1) suggère la succession de deux phases; au cours de la première, les acides aminés libres se raréfient dans le milieu car ils sont utilisés activement par les microorganismes. Cette phase est identique à la phase correspondante de dégradation aérobie; il est probable qu'au cours de la première semaine de fermentation anaérobie prolifèrent d'abord des germes aérobies utilisant l'oxygène emprisonné dans le milieu. Ensuite, les conditions d'anaérobiose se réalisant de plus en plus parfaitement, une nouvelle microflore se développe peu à peu. Les acides aminés synthétisés par la première vague de microorganismes pourraient être alors libérés à partir des corps microbiens plus rapidement qu'ils ne sont réutilisés et ainsi augmenterait la teneur en acides aminés libres.

Cette augmentation, surtout considérable pour l'alanine, pourrait provenir d'une amination réductive de l'acide pyruvique. En effet, au cours de la première phase de la fermentation de la paille sont attaqués les glucides solubles, les hémicelluloses et les celluloses [1] qui, par hydrolyse, libèrent des oses. Ceux-ci pourraient ensuite suivre la voie classique de dégradation ménagée observée chez les êtres vivants, voie qui conduit à l'acide pyruvique; cet acide α cétonique pourrait donner naissance, en condition anaérobie, par réaction directe, grâce à l'azote ammoniacal apporté en excès dans le milieu, à un acide aminé en C^3 qui n'est autre que l'alanine [2]. Cette évolution de l'acide pyruvique est d'autant plus probable que ce dernier ne pourrait être dégradé, en milieu privé d'oxygène, suivant les voies de la dégradation oxydative, c'est-à-dire suivant les cycles glyoxylique et tricarboxylique, comme il l'est habituellement *in vivo*.

(*) Séance du 18 juin 1962.

(1) J. Pochon et H. de Barjac, *Traité de Microbiologie des sols*, Dunod, Paris, 1958.

(2) C. H. Werkman, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 12, n° 1, p. 1085.

MICROBIOLOGIE. — *Isolement d'un mutant de* B. subtilis *capable de sporuler pendant la croissance.* Note (*) de M. **Jekisiel Szulmajster**, Mlle **Janina Blicharska** et M. **Charles C. Spotts**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Un mutant de *B. subtilis* capable de sporuler pendant la phase exponentielle de la croissance a été isolé. Quelques propriétés physiologiques et biochimiques de ce mutant ont été étudiées.

De nombreuses observations ont été faites concernant l'influence du milieu de culture sur l'expression (morphologique et biochimique) des gènes responsables de la sporulation. L'épuisement de la source de carbone a été considéré comme pouvant provoquer ou permettre la sporulation [(1), (2)]. Aubert et coll. (3) en faisant varier les taux de croissance de différentes manières ont récemment trouvé des conditions dans lesquelles certaines souches de *B. megaterium* peuvent commencer à sporuler dès la fin de la phase exponentielle de croissance. Ces auteurs apportent ainsi la preuve que l'épuisement total de la source de carbone n'est pas une condition nécessaire à la sporulation. Dans la présente Note nous montrons qu'un mutant de *B. subtilis* est capable de sporuler même pendant la phase exponentielle de croissance.

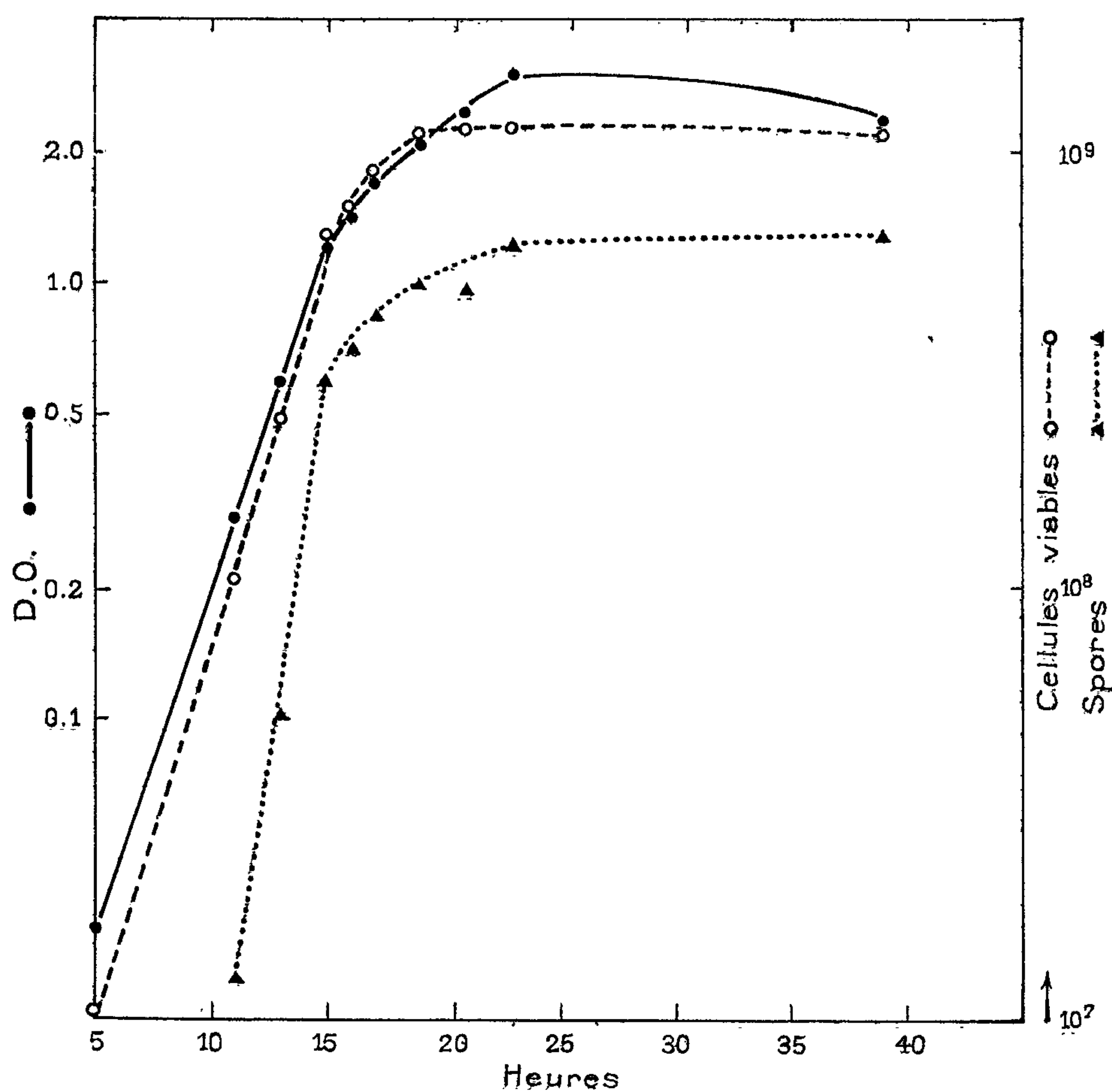
La souche sauvage Marburg de *B. subtilis* se développe sur le milieu complexe « Difco nutrient broth » avec un taux de croissance $\mu = 2$, et environ 6,5 h après la fin de la phase exponentielle, toute la population bactérienne atteint la thermorésistance, stade qui précède la libération des spores. Par contre, lorsque les bactéries sont cultivées sur milieu synthétique (4) le taux de croissance est réduit à 0,5 et seulement 15 à 25 % de la population forme des spores 40 h après l'arrêt de la croissance. Cette impossibilité d'obtenir une sporulation abondante en milieu synthétique présente des inconvénients évidents pour certaines études concernant le mécanisme biochimique de ce phénomène.

Ces raisons nous ont conduits à rechercher un mutant de *B. subtilis* capable de sporuler sur un milieu chimiquement défini. Un tel mutant (SMS) a été obtenu après irradiation ultraviolette des bactéries prélevées en phase exponentielle, suivie de sélection des bactéries thermorésistantes. Ce cycle, irradiation-sélection, a été répété quatre fois.

La figure montre l'évolution de la thermorésistance au cours de la croissance de ce mutant sur milieu synthétique ($\mu = 0,5$). On voit qu'une fraction importante de la population bactérienne sporule au cours de la phase exponentielle. En partant d'un inoculum en phase exponentielle sur milieu complexe contenant 0,1 à 0,25 % de spores on atteint rapidement 50-60 % avant la fin de cette phase.

Le remplacement du glycérol par le glucose conduit au même résultat.

Par contre, si l'on emploie le saccharose comme source carbonée, bien que le taux de croissance soit à peu près le même que sur glucose ou glycérol, aucune sporulation n'est observée, même après 48 h. Sur milieu complexe le mutant SMS se multiplie avec un taux de croissance $\mu = 0{,}83$ mais seulement 0,1 à 0,25 % de la population sporule au cours de la phase exponentielle. De plus, le nombre de spores thermorésistants ne dépasse pas 20 %, même 48 h après l'arrêt de la croissance.



Évolution du nombre des cellules viables et des spores au cours de la croissance du mutant SMS de *B. subtilis*.

Deux faits biochimiques confirment qu'une fraction importante de la population des bactéries mutées SMS se trouve toujours dans l'état de présporulation.

1° *Synthèse de l'acide dipicolinique.* — Dans nos conditions de culture, chez toutes les souches Sp^+ essayées, il n'y a pas d'acide dipicolinique [5] formé pendant la phase exponentielle de la croissance; la synthèse commence environ 1 h avant l'apparition de la thermorésistance. Chez les souches Sp^- cet acide est toujours complètement absent. Au contraire, chez le mu-

tant SMS, la synthèse d'acide dipicolinique peut être mise en évidence au cours de la phase exponentielle.

2° *Activité DPNH-oxydasique.* — Il a été démontré ([6]) que chez toutes les souches de *B. subtilis* essayées, il existe une certaine relation entre la capacité de sporuler et l'activité de la DPNH-oxydase particulaire. En effet, l'activité spécifique de cette enzyme est très faible en phase exponentielle chez les souches Sp^+ et Sp^-, mais, chez les bactéries sporogènes, et seulement chez celles-ci, cette activité commence à augmenter entre 1 et 2 h après la fin de la phase exponentielle pour atteindre, une demi-heure avant l'apparition de la thermorésistance, une activité 10 à 30 fois supérieure à celle de niveau de base. Comme l'on pouvait donc s'y attendre, chez le mutant SMS l'activité spécifique de la DPNH-oxydase, au cours de la phase exponentielle est 2-3 fois plus grande que celle de la souche sauvage et son maximum d'activité se situe entre la fin de la phase exponentielle et 1 h après cette phase.

Discussion. — Le mutant SMS capable de sporuler pendant la croissance constitue, après celui étudié par Aubert ([3]) un autre exemple démontrant que l'épuisement total de la source de carbone (ou d'un autre facteur) du milieu de culture n'est pas une condition indispensable au déclenchement du mécanisme de la sporulation chez une bactérie sporogène.

Dans une culture non synchronisée en phase exponentielle, la probabilité qu'a une bactérie de former une spore ou de continuer à se multiplier, demeure constante. Le fait que dans nos conditions expérimentales le pourcentage des bactéries thermorésistantes augmente au cours de la phase exponentielle, semble indiquer que des facteurs externes peuvent d'une manière qui nous échappe, influencer le taux de sporulation.

Si l'on admet l'hypothèse ([7]) selon laquelle les enzymes de sporulation sont réprimées au cours de la croissance exponentielle, on peut considérer le mutant SMS comme étant partiellement déréprimé. Actuellement, il n'existe aucune indication sur la nature de l'inducteur ou du répresseur éventuel.

Ce travail a bénéficié d'une subvention du « Public Health Service » (E-4207), U. S. A.

(*) Séance du 13 juin 1962.

([1]) G. KNAYSI, *J. Bact.*, 49, 1945, p. 473.
([2]) N. GRELET, *Ann. Inst. Pasteur,* 81, 1951, p. 430.
([3]) J.-P. AUBERT, Mlle J. MILLET et Mme C. CASTORIADIS-MAY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1731.
([4]) Le milieu synthétique contient en grammes par litre : KH_2PO_4, 16,6; $(NH_4)_2SO_4$, 2,0; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,2; $FeSO_4$, $7H_2O$, 0,0005. On neutralise par KOH et stérilise 20 mn à 115°C puis ajoute stérilement par litre : glycérol, 2,4 g; asparagine, 0,25 g; $CaCl_2$, 0,01 g; $ZnSO_4$, $7H_2O$, 5.10^{-7}M et $MnSO_4$, $4H_2O$, 1.10^{-7}M.
([5]) J. F. POWELL, *Biochem. J.*, 54, 1953, p. 210.
([6]) J. SZULMAJSTER et P. SCHAEFFER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 220.
([7]) P. SCHAEFFER, *Thèse complémentaire*, Faculté des Sciences, 1961.

(Laboratoire d'Enzymologie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.)

IMMUNOCHIMIE. — *Sur l'immunotolérance du Lapin : effets d'un adjuvant minéral.* Note de MM. **Jean-Jacques Pérez** et **Raymond Pautrizel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On peut provoquer chez le Lapin, par injection sous-cutanée à la naissance, un état d'immunotolérance à l'albumine de Cheval. Cette tolérance ne serait que relative. Elle ne pourrait être provoquée si l'injection préparante est faite avec un adjuvant, l'alun.

L'inoculation d'un antigène à un animal nouveau-né entraîne souvent, pour l'animal devenu adulte, l'incapacité de former des anticorps contre cet antigène. Cet état réfractaire — provoqué par une injection préparante — est un cas particulier de l'immunotolérance acquise.

Si de nombreux travaux ont été faits sur ce phénomène, les résultats obtenus paraissent assez contradictoires. C'est ainsi qu'on note de grandes différences sur les quantités d'antigène nécessaires à l'établissement de la tolérance, sur la durée de cette tolérance, sur sa plus ou moins complète perfection. Cela nous a conduit à essayer de préciser certaines conditions d'établissement de la tolérance chez le Lapin avec un antigène soluble : l'albumine de Cheval.

L'albumine de Cheval utilisée était une albumine purifiée par dix cristallisations successives. Les lapins étaient des lapins de races indéterminées. Les animaux reçoivent l'antigène dès la naissance et les neuf jours suivants, par voie sous-cutanée. Les animaux sont immunisés de 50 à 140 jours après la dernière injection préparante par une série d'injections intraveineuses à raison de trois injections par semaine pendant trois semaines, suivies, huit jours après la dernière injection, d'une injection de rappel. Les animaux sont saignés avant l'immunisation, avant l'injection de rappel et cinq et dix jours après le rappel. Les anticorps sont recherchés et dosés par les techniques de précipitation.

Nous avons cherché d'abord à déterminer la quantité d'albumine nécessaire à l'établissement de la tolérance en injectant des quantités variables d'antigène à la naissance. Puis les animaux ont été immunisés à l'âge de 90 à 100 jours, suivant la technique indiquée ci-dessus, les animaux étant divisés en trois lots : ceux du premier lot recevant au total 35 mg d'albumine, ceux du second 700 mg et ceux du troisième 1200 mg [1]. Il n'a été possible de déceler des anticorps précipitants dans les sérums d'aucun de ces animaux pourvu que la quantité d'albumine injectée à la naissance ait été égale ou supérieure à 100 mg : on a donc provoqué chez eux une tolérance immunitaire. Les quantités d'antigène qu'il nous a fallu utiliser pour provoquer la tolérance sont en désaccord avec celles trouvées par Dubert et Paraf [2] pour l'albumine humaine, mais concordent avec celles trouvées par Smith et Bridges pour l'albumine bovine [3].

L'importance des doses d'antigène nécessaires pour établir la tolérance tendrait à faire penser que — comme dans la paralysie immunologique de Felton — la rétention de l'antigène par l'organisme jouerait un rôle prépondérant. Cela nous a conduit à faire l'expérience suivante : des lapins ayant été traités à la naissance comme précédemment et pouvant être considérés comme tolérants ([4]) reçoivent, par injection intraveineuse, des anticorps de lapin antialbumine ([5]) et l'on suit l'élimination de ces anticorps en les dosant par précipitation spécifique. On constate que ces animaux éliminent ces anticorps avec la même vitesse que des animaux témoins. Au contraire, Dixon et coll. ([6]) avaient montré que, dans le cas de la paralysie immunologique, l'élimination de l'anticorps était considérablement accélérée. Il ne s'agirait donc pas — dans notre cas — d'un phénomène identique à la paralysie immunologique.

Cependant, on peut se demander si les animaux sont vraiment incapables de former des anticorps précipitants ou si leur pouvoir d'en former est seulement diminué. Nous avons alors cherché à provoquer la formation d'anticorps par une stimulation plus énergique. Pour cela, nous avons répété la première expérience, en utilisant une méthode d'immunisation avec un adjuvant : les animaux ont été immunisés par des injections intraveineuses comme précédemment, mais avec de l'albumine précipitée par de l'alun. Le tableau suivant résume le protocole expérimental :

Nombre d'animaux.	Quantité d'albumine injectée à la naissance (mg).	Age des animaux au début de l'immunisation (jours).	Quantité d'albumine pour l'immunisation (mg).	Quantité d'anticorps en milligrammes d'azote par millilitre de sérum.
2..........	100	60	60	0,020 ; 0,038
3..........	100	100	60	0,071 ; 0,144 ; 0,218
2..........	100	145	60	0,180 ; 0,164
3..........	150	90	60	0,040 ; 0,064 ; 0,061
3..........	150	93	60	0,120 ; 0,088 ; 0,084
4..........	150	150	60	0,064 ; 0,244 ; 0,150 ; 0,070
1..........	200	94	35	0,050

Ce tableau montre que tous les animaux ont donné des anticorps précipitants : *ils ne sont pas tolérants*. On peut donc conclure de ces expériences que l'injection préparante faite à la naissance, a diminué le pouvoir de former des anticorps, mais ne l'a pas supprimé : les animaux auraient seulement acquis une tolérance relative.

L'addition d'un adjuvant à l'antigène exaltant le pouvoir de l'organisme de former des anticorps contre cet antigène, on peut se demander si ce même adjuvant, injecté avec l'antigène lors de l'injection préparante, n'aurait pas également une influence sur l'établissement de l'état de tolérance. Cela nous a incités à essayer de provoquer la tolérance en injectant l'antigène avec un adjuvant. Nous avons donc injecté quoti-

diennement à des lapereaux, dès la naissance et les neuf jours suivants, 20 mg d'albumine précipitée par de l'alun. A l'âge de 90 jours, les lapins ont été immunisés — comme précédemment — les uns avec, au total, 60 mg d'albumine précipitée par de l'alun, les autres avec 700 mg d'albumine sans adjuvant. Les premiers animaux ont donné des quantités d'anticorps variant de 0,060 à 0,218 mg d'azote d'anticorps par millilitre de sérum et les seconds des quantités comprises entre 0,068 et 0,116 mg. On voit donc que, non seulement l'adjuvant n'a pas favorisé l'établissement de la tolérance, mais encore qu'il paraît l'avoir complètement empêchée. En effet, dans la première expérience, les animaux préparés sans adjuvant ne produisaient pas d'anticorps précipitants si on les immunisait ensuite avec de l'albumine sans adjuvant. S'il semble bien que l'adjuvant empêche l'établissement d'une tolérance — même relative — il serait prématuré d'essayer d'en donner une explication.

En résumé, on peut provoquer, chez le Lapin, un état de tolérance immunitaire, en lui injectant, par voie sous-cutanée, aussitôt après la naissance, une quantité importante d'albumine de Cheval. Mais cette tolérance ne paraît être que relative puisque ces animaux « tolérants » forment des anticorps précipitants quand l'immunisation est faite avec un adjuvant, l'alun. Ce même adjuvant utilisé pour l'injection préparante après la naissance, ne permet pas de provoquer l'établissement d'un état de tolérance, même relatif.

(1) Ces quantités élevées d'antigène ont été utilisées avec l'idée d'éliminer la cause d'erreur due à la présence d'une impureté.

(2) J.-M. Dubert et A. Paraf, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 686.

(3) R. T. Smith et R. A. Bridges, *J. Exp. Med.*, 108, 1958, p. 227.

(4) Quelques animaux de ce lot se montrent, en effet, réfractaires à une immunisation.

(5) Les animaux — 12 au total — ont reçu des quantités d'anticorps de 1,65 à 2,76 mg (exprimées en azote) par kilogramme de poids.

(6) F. J. Dixon, P. H. Maurer et W. O. Weigle, *J. Immunol.*, 74, 1955, p. 188.

(Institut Pasteur et Faculté de Médecine, Bordeaux.)

CANCÉROLOGIE. — *L'amide nicotinique touchée à l'azote basique cyclique par les métaux cancérigènes. Étude en phase aqueuse.* Note [1] de Mme **Simone Champy-Hatem**, présentée par M. Pierre Lépine.

La sensibilité de l'azote basique cyclique aux cancérigènes a déjà été signalée. Cette sensibilité, lorsque l'azote appartient à la molécule d'imidazole, entraîne conjointement le blocage de l'histamine, dont Champy a montré le rôle ordonnateur dans la croissance, et, l'altération d'agents conduisant à la synthèse de l'hémoglobine tels que la globine, et les benzimidazols.

Cet azote appartient à l'édifice de l'amide nicotinique et le rôle fondamental de l'amide comme facteur de l'hème synthétase, son jeu constant dans les oxydations cellulaires la rattache à la question. Déjà intéressante avec les substances organiques [2], l'étude de l'amide est tentée avec les métaux actifs. La réactivité des éléments, nickel, cobalt, chrome, glucinium et argent est exposée dans la présente Note. Menée d'abord avec le nickel, la recherche s'étend aux autres métaux et deux méthodes différentes permettent de conclure.

1. *Le spectre de l'amide* présente la bande α et les bandes β (*fig.* 1). Le spectre de $NiCl_2$ présente les bandes 1 et 3 (*fig.* 2). Les solutions d'amide et de sel métallique obéissent à la loi de Beer.

On observe dans les mélanges amide-$NiCl_2$ un déplacement des bandes de $NiCl_2$ (*fig.* 2) et une altération (déplacement, rétrécissement et affaiblissement) de la bande α de l'amide (*fig.* 3). Les bandes β de l'amide ne sont

Tous les spectres sont pris par rapport à l'eau.

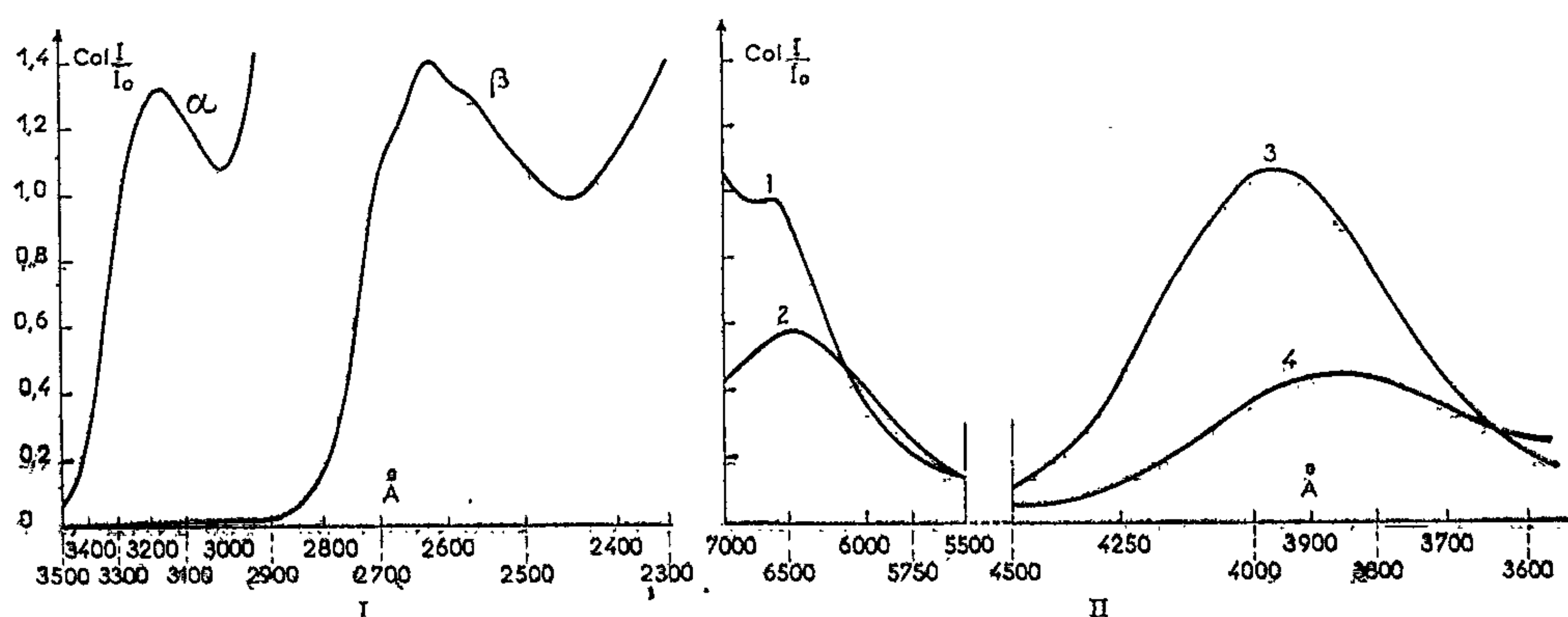


Fig. 1. — Spectre de l'amide (0,1 M).
Bande α observée sous 0,5 cm; bande β observée sous 0,005 cm.

Fig. 2. — Bandes de $NiCl_2$ et déplacement des bandes.
Bandes 1 *et* 3 : $NiCl_2$ (M); *bandes* 2 *et* 4 : mélange contenant $NiCl_2$ (M) 3 ml + amide (M) 7 ml; *bandes* 1 *et* 2 observées sous 0,5 cm; *bandes* 3 *et* 4 observées sous 0,2 cm.

pas affectées. On vérifie que les particularités sont absentes lorsqu'on fait varier le pH des constituants dans la petite zone de pH des mélanges retenus, et, de plus, on les retrouve pour les mélanges tamponnés (*fig.* 4).

Les mélanges de Job présentent un écart à la loi d'additivité (*fig.* 4 et 5).

2. *La solubilisation du pyrrole dans l'eau* se produit en présence de nicotinamide. Une courbe de démixtion eau-pyrrole a déjà été tracée en fonction du taux d'amide. Une liaison pyrrole-nicotinamide existe et figure dans les états qui orientent la synthèse de l'hémoglobine. Cette liaison

Tous les spectres sont pris par rapport à l'eau.

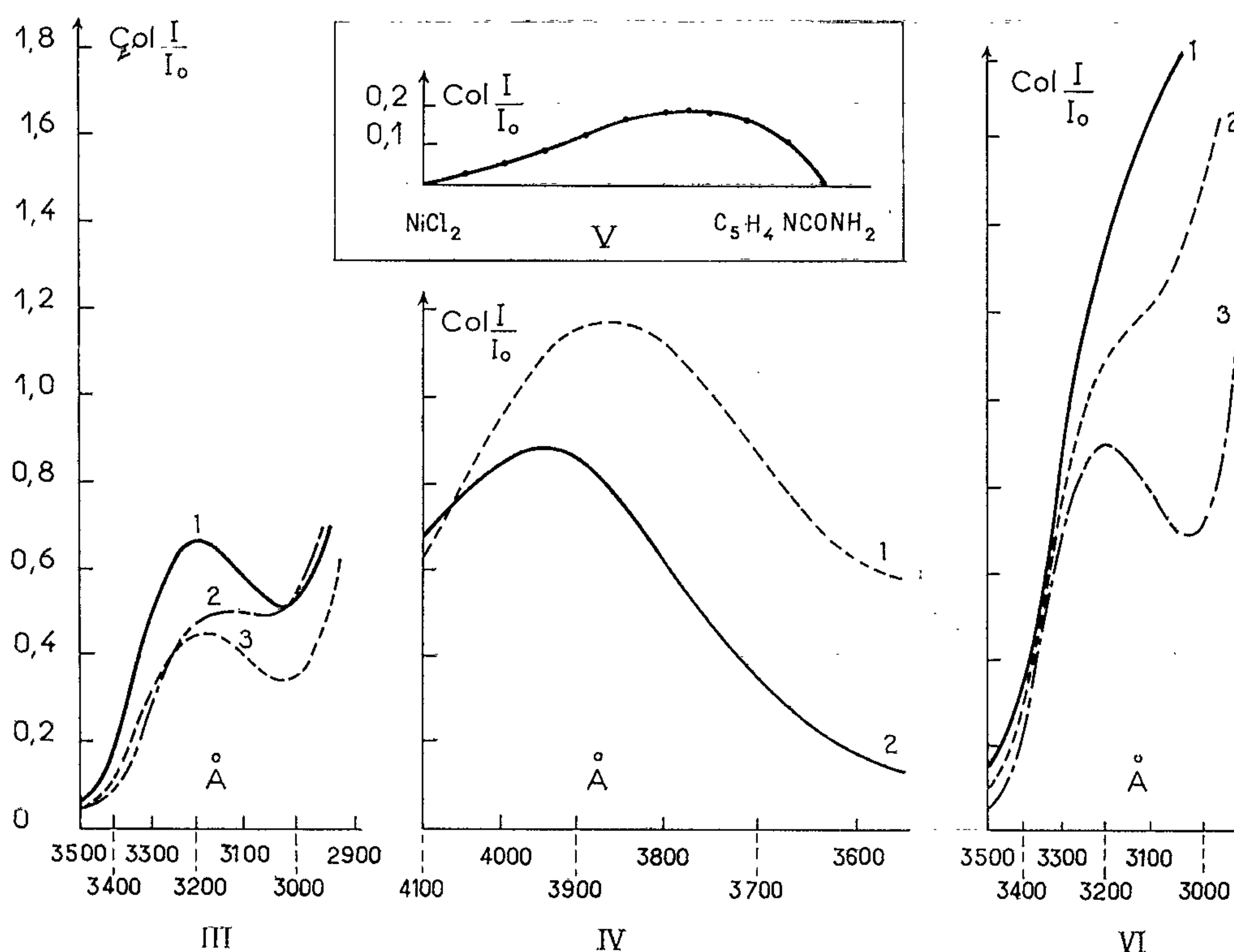


Fig. 3. — Altération de la bande α de l'amide.

Courbe 1 : amide (0,5 M); *courbe* 2 : mélange contenant $NiCl_2$ (0,5 M) 1 ml + amide (0,5 M) 2 ml; *courbe* 3 : H_2O 1 ml + amide (0,5 M) 2 ml; épaisseur traversée, e = 0,05 cm.

Fig. 4. — Densité optique élevée des mélanges. Déplacement des bandes de $NiCl_2$. Déplacement indépendant des faibles variations de pH.

Courbe 1 : mélange $NiCl_2$ (M) 1 ml + amide (M) 2 ml; pH 6,4; *courbe* 2 : $NiCl_2$ (M) 1 ml + H_2O 2 ml; pH 4,8; épaisseur traversée, e = 0,5 cm.

La courbe 2 est exactement retracée si $NiCl_2$ au même titre, une fois tamponné, atteint pH 6,4

Fig. 5. — Variations continues. Écarts à la loi d'additivité des mélanges $NiCl_2$ (0,5 M) et amide (0,5 M). λ = 3 000 Å; épaisseur traversée, e = 0,05 cm.

Fig. 6. — Sensibilité de la bande α de l'amide. L'altération produite par le pyrrole est intensifiée par $NiCl_2$. Systèmes aqueux homogène.

Courbe 1 : solution amide + pyrrole + $NiCl_2$; *courbe* 2 : solution amide + pyrrole; *courbe* 3 : solution amide.

Solution amide à 10 g pour 100 ml H_2O; pyrrole introduit à raison de 6 ml pour 100 ml de solution d'amide $NiCl_2$ à 0,5 M dans la solution d'amide.

n'existe pas entre le pyrrole et l'éthanamide comme le démontre l'expérience suivante faite à 22°. Saturons de pyrrole 3 ml de nicotinamide (2 M), 3 ml d'éthanamide (2 M) et 3 ml d'eau. Les volumes de pyrrole dissous sont respectivement de 0,5, 0,2 et 0,2 ml. L'azote basique cyclique s'accroche donc vraisemblablement au pyrrole et produit la solubilisation propre à la nicotinamide. D'autre part, $NiCl_2$ réduit cette solubilisation saisissant l'amide au même point vulnérable. En effet le spectre du système ternaire homogène eau-pyrrole-amide présente l'altération de la bande α et si l'on introduit le sel métallique en proportions immédiatement inférieures à celles qui déterminent la démixtion eau-pyrrole, l'altération s'intensifie et la disparition même de la bande se produit (*fig.* 4).

La réactivité de l'azote pyridinique est confirmée par l'étude spectrale de l'éthanamide et de la benzamide qui, observées au contact de $NiCl_2$ n'accusent pas d'anomalie, toutes conditions égales.

Les métaux de la même famille : cobalt, chrome, glucinium présentent les mêmes particularités que le nickel. L'argent donne avec la nicotinamide une réaction différente déjà signalée.

Il est intéressant de comparer le plomb aux métaux actifs. Étudié sous la forme d'acétate : $(CH_3CO_2)_2Pb$ (M) il ne cause aucune des anomalies, toutes conditions égales.

Le plomb ne prend pas pour cible l'azote basique cyclique, élément non cancérigène, il ne saisit pas conjointement — et ceci le distingue des corps actifs — l'histamine et des agents fondamentaux de la respiration tissulaire.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Monique Weil.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4479.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Commission nommée à cet effet présente une liste de Savants susceptibles d'être élus Associés étrangers, pour chacune des places vacantes par la mort de Sir *Harold Spencer Jones* et M. *Jules Bordet.*

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1962.

(*Suite et fin.*)

Symposium internacional de ecuaciones diferenciales ordinarias. Mexico, Universidad nacional autonoma y La Sociedad matematica mexicana, 1961; 1 vol. 26 cm.

Encyclopédie biologique. LIX. *Flore de l'Afrique du Nord*, vol. VIII, par René Maire. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1962; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Roger Heim).

Électrotechnique. Tome 1. *Circuits et réseaux en régime permanent*, par François Cahen. Préface de Pierre Ailleret. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Information et Cybernétique. *La cybernétique des êtres vivants*, par D. et K. Stanley Jones. Traduit de l'anglais par G. Richard. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 24 cm.

Exercices numériques de mécanique en vue des applications industrielles. Tome III. *Mécanique des systèmes avec résistance du milieu*, par André Tenot. Préface de A. Lamothe. Édition refondue. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1962; 1 vol. 22,5 cm.

Centre international de synthèse. Revue d'histoire des sciences et de leurs applications. *Antoine-Laurent Lavoisier et Michel Adanson rédacteurs de programmes des prix à l'Académie des sciences*, par Lucien Scheler. Paris, Presses universitaires de France, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Faculté des sciences de Paris. *Séminaire* Delange-Pisot. 2e année : 1960-1961. *Théorie des nombres. Séminaire de Mécanique analytique et de Mécanique céleste*, dirigé par Maurice Janet. 4e année : 1960-1961. Paris, Secrétariat mathématique, 1962; 2 fasc. multicopiés, 27 cm.

Ciba foundation symposium on the exocrine pancreas normal and abnormal functions. Editors A. V. S. de Reuck and Margaret P. Cameron. London, J. and A. Churchill, 1962; 1 vol. 21 cm.

Ciba foundation study group no 12. *Curare and Curare-like agents in honour of Professor C. Chagas.* Editor A. V. S. de Reuck. London, J. and A. Churchill, 1962; 1 vol. 19 cm.

Nouveau traité de chimie minérale sous la direction de Paul Pascal. Tome XV. *Uranium et transuraniens.* Préface de M. Salesse. Troisième fascicule. *Transuraniens*, sous la direction de Moïse Haïssinsky avec la collaboration de P. Faugeras, Mlle C. Ferradini, H. François, Mlle M. Heuberger, Mme M. Pagès, R. Pascard, Mme C. Pérébaskine-Courteville. Paris, Masson, 1962; 1 vol. 26 cm.

Acta radiologica. Supplementum 214. *Lymphography an animal study on the diagnosis of Vx 2 carcinoma and inflammation*, by BENGT TJERNBERG. Thèse. Stockholm 2, 1962; 1 fasc. 25 cm.

Acta paediatrica. Vol. 51, suppl. 136, 1962. *Migraine in school children. A study of the incidence and short-term prognosis, and a clinical, psychological and electroencephalographic comparison between children with migraine and matched controls*, by Bo S. V. BILLE. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Acta phytogeographica Suecica. 45. *Studiei i Pite Lappmarks Kärlväxtflora med särskild hänsyn till skogslandet och de isolerade fjallen*, av GUNNAR WISTRAND. Thèse. 46. *Lövvegetationen i mollösunds socken*, av REINHOLD IVARSSON. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1962; 2 fasc. 27 cm.

L'insolation. Sa mesure et son dosage (*Application pratique*, 1961) et (*Conclusion*, 1962), par PIERRE MONNET. Gap, Imprimerie Ribaud; 2 fasc. 25 cm.

Le vivant créateur de son évolution, par PAUL WINTREBERT. Paris, Masson, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1961.

L'Académie des Sciences exprime ses remercîments aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

La cote qui suit le titre du plus grand nombre des périodiques est :

— pour la France et l'Union Française, celle du *Répertoire de la presse et des publications périodiques françaises* 1960, par H. F. Raux (1), suivie de celle, entre parenthèses, de l'*Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* (2), qui donne l'indication des bibliothèques où se trouve le périodique;

— pour l'étranger, celle de l'*Inventaire permanent des périodiques étrangers en cours* (*I.P.P.E.C.*) *: Inventaire des périodiques étrangers reçus en France par les Bibliothèques et les Organismes de documentation en* 1957-1958 (3).

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions Internationales.

— Agence internationale de l'énergie atomique (Wien) : *Advance information sheet; Atomic energy* (*Conferences, Meetings, Training courses in atomic energy*)*; Communiqués de presse; Bulletin : Research information organization in atomic energy.*

— Année géophysique internationale (Participation française) : *Fusées et satellites; Ionosphère; Magnétisme terrestre; Météorologie; Météorologie et ozone.*

— Assemblée parlementaire européenne : *Bibliographie méthodique trimestrielle*, V 311.

— Bureau international de l'heure : *Bulletin horaire* (Paris), 14 130, (U 26).

— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris), 11 807.

— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris), 47 040.

— Collège international pour l'étude scientifique des techniques de production mécanique : *Annales* (Paris).

— Comité international des poids et mesures : *Procès-verbaux des séances.*

(1) Paris, Édition de la documentation française, 1961.
(2) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939).
(3) Direction des Bibliothèques de France, Paris, Bibliothèque Nationale, 1959.

— Commission internationale de l'enseignement mathématique : *L'enseignement mathématique* (Genève), E 526.

— Commission internationale de lutte biologique contre les ennemis des cultures (C. I. L. B.) : *Entomophaga* (Paris), 14 672.

— Commission séricicole internationale : *Revue du ver à soie* (Alès), in-8° S 21 943.

— Communauté européenne de l'énergie atomique (Euratom) : *Rapport général sur l'activité de la Communauté.*

— Id. Joint United States Euratom research and development board : **The joint research and development program quarterly digest.**

— Congrès géologique international. Commission de Stratigraphie : *Lexique stratigraphique international.*

— Conseil international des Unions scientifiques : *Assemblée générale; ICSU Review* (Amsterdam); *The year book* (La Haye), Y 73.

— Id. Committee on Space Research (COSPAR) : *Circular; Information bulletin; Report of .... Cospar meeting* (The Hague).

— Institut international du froid : *Bulletin* (Paris), 22 718.

— International Nickel Company (Mond) (Londres) : *The nickel bulletin*, N 587; *Revue Inco-Mond.*

— Organisation européenne pour la recherche nucléaire (C. E. R. N.) : *Communiqués de presse; Courrier; Rapport annuel* (Genève), O 296.

— Orientation à la fonction internationale (Paris) : *Orientations internationales*, Fol. Jo. 8 290.

— Société lunaire internationale : *Journal of the international lunar Society.*

— Union astronomique internationale : *Information bulletin* (Greenwich); *Quarterly bulletin on solar activity* (Zürich), Q 40.

— Union européenne de radiodiffusion (U. E. R.) (Bruxelles) : *Revue de l'U. E. R. (Technique).*

— Union géodésique et géophysique internationale : *Chronique de l'U. G. G. I.*, U 121.

— Id. XIIe Assemblée générale (Helsinki). International association of meteorology and atmospheric physics : *Report of proceedings.*

— Union internationale de mathématiques : *Report of the executive committee to the national adhering organizations* (Zürich).

— Union internationale de physique pure et appliquée : *Circulaire d'information* (Paris); *Procès-verbal de l'Assemblée générale* (Paris).

— Union internationale d'histoire et de philosophie des sciences. Division d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris), 46 805.

— Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources : *Bulletin U. I. C. N.* (Bruxelles), U 125.

— Id. VIIe Assemblée générale (Varsovie) : *Procès-verbaux.*

— Universités néerlandaises pour la coopération internationale : *Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas.*

— *Acier-Stahl-Steel, revue internationale des applications de l'acier* (Paris), A 201.

— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie* : Voir GAND.

— *Associations internationales* (Bruxelles), I 751.

EUROPE.

France.

ANGERS. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Revue*, 13 255.
AUTUN. — Société d'histoire naturelle : *l'Eduen*, 14 485.
BANYULS-SUR-MER. — Université de Paris. Laboratoire Arago : *Vie et Milieu*, 14 687; [*Publications*].
BESANÇON. — Université : *Annales scientifiques* (*Botanique*, in-8° S 24 129; *Géologie*, in-8° S 24 128; *Mathématiques*, in-8° R 62 381; *Mécanique et physique théorique*, in-8° R 60 495; *Médecine*, in-8° T 12 673; *Physique*, in-8° R 62 386; *Zoologie et physiologie*, in-8° S 24 127).
— *Annales françaises de chronométrie*, 14 090, (A 1096[A]).
BIARRITZ. — Centre d'études et de recherches scientifiques : *Bulletin*, 13 967.
BORDEAUX. — Société des sciences physiques et naturelles : *Procès-verbaux des séances*, 14 030.
— Société linnéenne : *Actes* (B 881); *Procès-verbaux*, S 21 566 *bis*, (P 631[A]).
— *Le Botaniste*, 14 705, (B 703).
CLERMONT-FERRAND. — Université. Observatoire du Puy-de-Dôme : *Bulletin*, 14 117, (O 94).
COLMAR. — Société d'histoire naturelle : *Bulletin*, S 17 721.
DIJON. — Association bourguignonne des Sociétés savantes : *Bulletin*, 47 370.
GRENOBLE. — Société scientifique du Dauphiné : [*Comptes rendus des séances*], 14 065.
— Université : *Annales de l'Institut Fourier*, 14 235.
— Id. Faculté des sciences : *Travaux du Laboratoire de géologie*, 14 615.
LE HOUGA. — Observatoire : *Annales*.
LE MANS. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Mémoires*, (M 490).
LYON. — Muséum d'histoire naturelle : *Nouvelles archives*.
MARSEILLE. — Faculté des sciences : *Annales*, 13 935, (A 310).
MONTPELLIER. — Service de la carte des groupements végétaux : Voir PARIS : Centre National de la Recherche Scientifique. Service de la carte phytogéographique.
— *Annales du laboratoire de cardiologie et de la clinique médicale*.
MULHOUSE. — Société industrielle : *Bulletin*, 20 463, (B 1634).
NANCY. — Académie de Stanislas : *Mémoires*, Z 28 483.
— École nationale des eaux et forêts et Station de recherches et expériences : *Annales*, 19 403.
— Université. École nationale supérieure de géologie appliquée et de prospection minière : *Annales*, in-4° S 5 796.
PARIS. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, 19 050, (B 1801).
— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises*, 16 365.
— Académie des sciences : *Annuaire*, (I 235); *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, 13 980, (C 758).
— Académie nationale de médecine : *Bulletin*, 15 050, (B 894); *Règlement et personnel*, (R 305).
— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire*, (A 1280); *Arts et manufactures*, 19 995.

— Association amicale des anciens élèves de l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris : *Annuaire.*

— Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique : *Annuaire des anciens élèves de l'Institut national agronomique.*

— Association amicale de secours des anciens élèves de l'École normale supérieure : [*Annuaire*], (A 2 386).

— Association amicale des élèves de l'École nationale supérieure des Mines : *Annuaire*, (A 1 281).

— Association des Amis des Musées de la marine : *Neptunia*, 47 195; *Triton*, 47 130.

— Association des anciens élèves de l'École nationale supérieure de chimie de Paris : *Annuaire.*

— Association des ingénieurs en anticorrosion de France et de l'Union Française : *Bulletin d'informations; Corrosion et anticorrosion*, 22 330.

— Association française pour l'avancement des sciences : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées.*

— Association française pour l'étude des eaux. Institut de recherches hydrologiques [Nancy] : *Eaux et industries*, 22 149.

— Bureau de recherches géologiques et minières : *Mémoires.*

— Bureau des longitudes : *Annuaire*, (A 1370); *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs*, (C 921); *Éphémérides nautiques ou extraits de la Connaissance des temps*, (C 921).

— Bureau, puis Centre d'études géologiques et minières : *La chronique des mines d'Outre-Mer et de la recherche minière*, puis *Chronique des Mines et de la recherche minière*, 14 589; *Liste mensuelle des traductions*, (C 378A).

— Id. Service d'information géologique : *Bulletin trimestriel*, 14 586.

— Bureau universitaire de statistique et de documentation scolaires et professionnelles : *Annexe statistique au feuillet documentaire*; *Enquêtes permanentes sur la situation périodique et les prévisions de l'emploi.*

— Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages*, 22 340.

— Centre d'information du nickel : *Revue du nickel*, 22 420, (R 1 293A).

— Centre National de la Recherche Scientifique. Centre de documentation : *Bulletin signalétique* (1. *Mathématiques*; 2. *Astronomie et physique du globe*), 13 970.

— Id. Laboratoire de Bellevue : *Journal des recherches du Centre National de la Recherche Scientifique*, 14 010.

— Id. Service de la carte phytogéographique : *Bulletin.* (*Série* B : *Carte des groupements végétaux*), 14 723.

— Collège de France : *Annuaire*, (A 1499).

— Comité central d'océanographie et d'études des côtes : Voir Service hydrographique de la Marine.

— Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité : *Revue générale de l'électricité*, 22 245, (L 183).

— Comité national français de géodésie et géophysique : *Comptes rendus*, in-8° V 54 675.

— Comité national français des recherches antarctiques : *Programmes scientifiques* (*Rapport au S. C. A. R.*).

— Commissariat à l'énergie atomique. Voir SACLAY.

— Délégation générale à la recherche scientifique et technique : **Le progrès scientifique; Notes de lecture.**
— École normale supérieure : *Annales scientifiques*, 13 940, (A 1120).
— École polytechnique : *Annuaire des anciens élèves.*
— Écoles nationales d'arts et métiers : Voir Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers.
— Expéditions polaires françaises : *Bulletin d'information.*
— Heurtey : *Bulletin d'informations*, 27 095.
— Institut de recherches agronomiques tropical s et des cultures vivrières : *L'agronomie tropicale*, 18 935; *Riz et riziculture et cultures vivrières tropicales*, 19 160.
— Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Coton et fibres tropicales*, 23 495.
— Institut de recherches pour les huiles et oléagineux : *Rapport annuel.*
— Institut des pêches maritimes : *Revue des travaux*, 14 903.
— Institut français d'études et d'informations culturelles et techniques : *La voix de l'édition*, 24 140.
— Institut français du café, du cacao et autres plantes stimulantes : *Café, Cacao, Thé*, 19 028.
— Institut géographique national : *Exposé des travaux.*
— Institut Henri Poincaré : *Annales*, in-4° V 11 404, (A 870[A]).
— Institut national agronomique : *Annuaire.*
— Institut national de la recherche agronomique : *Annales* [Série A : *Annales agronomiques*, 14 690, (A 809); Série A *bis* : *Annales de physiologie végétale*, 14 691; Série B : *Annales de l'amélioration des plantes*, 14 692; Série C : *Annales des épiphyties*, 18 950, (A 1090); Série C *bis* : *Annales de l'abeille*, 19 573; Série D : *Annales de zootechnie*, 14 785; Série E : *Annales de technologie agricole*, 18 955].
— Institut national de la statistique et des études économiques. *Annuaire statistique de la France; Statistique des causes de décès.*
— Institut océanographique : *Annales*, in-4° S 3 289, (A 873).
— Institut Pasteur : *Annales*, 15 470, (A 874).
— Institut pédagogique national : *Documents pour la classe*, 11 835; *Informations statistiques*, 11 962.
— Ligue nationale française contre le cancer : *La lutte contre le cancer*, 16 755.
— Marine nationale : *Annuaire de la marine* (*Réserve; Active*), (A 1355).
— Météorologie nationale : *Bulletin annuel du service météorologique de la Métropole et de l'Afrique du Nord.*
— Ministère de la France d'Outre-Mer : *Terres australes et antarctiques françaises* (*T. A. A. F.*), 48 387.
— Ministère de l'agriculture. Direction générale des eaux et forêts. Station centrale d'hydrobiologie appliquée : *Annales*, in-8° S 21 428.
— Ministère de l'Éducation nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale*, 11 750; *L'Éducation nationale*, 11 890; *Informations statistiques*, 11 962.
— Ministère des Affaires étrangères. Direction des Affaires culturelles et techniques : *Calendrier des réunions et congrès internationaux; Informations scientifiques françaises*, 13 993; *Rapport d'activité.*
— Ministère des armées : *Mémorial de l'artillerie française*, 29 915, (M 677 *bis*).

— Ministère du travail et de la sécurité sociale. Direction des services de sélection : *Bulletin du Centre d'études et recherches psychotechniques*, 13 385.
— Muséum national d'histoire naturelle : *Annuaire; Cahiers du Pacifique; Mémoires*, 14 593, (M 576A).
— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique*, 14 105, (B 854); **Notes et informations (Astrophysique)**.
— Id. Bureau international de l'heure; Voir **Publications des Institutions internationales.**
— Id. Section d'astrophysique de Meudon : *Cartes synoptiques de la chromosphère solaire....*
— Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer : Voir Institut de recherches agronomiques tropicales et des cultures vivrières et Institut français du café, du cacao et autres plantes stimulantes.
— Office national d'études et de recherches aéronautiques : *Notes techniques; Publications; La recherche aéronautique*, 29 505.
— Palais de la découverte : *Conférences.*
— Préfecture de la Seine : *Bulletin bibliographique mensuel*, F 27 043 (2).
— Presses universitaires de France : *Moisson de l'esprit*, 27 425.
— Secrétariat d'État à la Marine : Voir Marine nationale.
— Service de santé des armées. Centre de recherches : *Revue du Corps de Santé des armées terre, mer, air et du corps vétérinaire*, 15 335.
— Service historique de la Marine : *Revue maritime*, 29 400, (R 1025).
— Service hydrographique de la Marine : *Avis aux navigateurs*, (A 2 647); *Feux et signaux de brume; Instructions nautiques*, (I 285A).
— Id. Comité central d'océanographie et d'études des côtes : *Cahiers océanographiques*, 48 240.
— Société astronomique de France : *L'Astronomie*, 14 100, (A 247).
— Société botanique de France : *Liste des membres.*
— Société chimique de France : *Annuaire; Bulletin*, 14 275, (S 413); *Bulletin bimensuel.*
— Société de biologie et de ses filiales : *Comptes rendus des séances*, 14 665, (C 675).
— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique*, 14 345, (I 368).
— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *L'Industrie nationale (Comptes rendus et conférences)*, 20 680.
— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin*, 15 680, (B 1488).
— Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Annuaire (Alphabétique, Professionnel).*
— Société des explorateurs et des grands voyageurs français : *Cahiers des explorateurs*, in-4° Jo 14 989.
— Société des ingénieurs civils de France : *Mémoires*, 20 293, (M 583).
— Société française de physiologie végétale : *Bulletin*, 14 720.
— Société française de physique : *Annuaire.*
— Société française des électriciens : *Annuaire; Bulletin*, 22 098, (B 1644).
— Société française d'étude d'installations sidérurgiques : **Sofresid Informations.**
— Société géologique de France : *Bulletin*, 14 570, (B 1619); *Compte rendu sommaire des séances*, 14 591, (C 767); *Liste des membres; Mémoires*, Fol. S 1335, (M 535).

— Société mathématique de France : *Bulletin*, 14 120, (B 1658).
— Société nationale d'horticulture de France. Centre national de documentation horticole : *Documentation analytique*.
— Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Responsables*, 9 355, (E 18).
— Union technique de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité.
— Université : *Livret de l'étudiant*, (A 92).
— *Agriculture pratique (L')*, 17 940, (A 299).
— *Annales de chimie*, 14 230, (A 832).
— *Annales de génétique (La semaine des hôpitaux)*, 15 465.
— *Annales de physique*, 14 240, (A 832).
— *Annales des ponts et chaussées*, 28 205, (A 1473).
— *Anthropologie (L')*, 14 630, (M 129).
— *Arts et Métiers*, 20 000, (A 1400 et B 2506).
— *Bulletin des sciences mathématiques*, 14 125, (B 1843).
— *Corrosion et anticorrosion*. — Voir Association des ingénieurs en anticorrosion.
— *Électronique et automatisme*, 23 067.
— *La France et ses parfums*, 25 077.
— *Froid magazine*.
— *Industries et techniques*, 20 160.
— *Ingénieurs et techniciens (Revue mensuelle des progrès techniques dans l'industrie)*, 20 205.
— *Journal de mathématiques pures et appliquées*, 14 170, (J 467).
— *Mémorial des sciences mathématiques*, (M 683[1]).
— *Nature (La)*, 14 020, (N 52).
— *Nucleus*, 14 025.
— *Pétrole Progrès*, 27 620.
— *Progrès médical (Le)*, 15 285, (P 684).
— *Revue de l'Enseignement supérieur*, 13 250.
— *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences*, 14 040, (R 1362).
— *Santé de la France*.
— *Tables de constantes et données numériques*.
— *Technique appliquée*, 20 305.
— *Technique moderne (La)*, 20 310, (T 50).
— *Techniques du pétrole*, 22 265.

ROUEN. — *Revue des Sociétés savantes de Haute-Normandie*, 47 955.

SACLAY. — Commissariat à l'énergie atomique. Centre d'études nucléaires de Saclay. Service de documentation : *Bibliographie scientifique hebdomadaire*, 14 310 ; *Rapport C. E. A.; Série « Bibliographies »*.

STRASBOURG. — Université. Faculté des sciences : *Annales de l'Institut de physique du globe*, Fol. V 5797.
— Id. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Bulletin*, 14 585, (A 63).

TOULON. — Académie du Var : *Bulletin*, 47 410, (B 2526).

TOULOUSE. — Académie des sciences, inscriptions et belles-lettres : *Mémoires*, (H 74), R 15 051.

— École nationale supérieure d'électrotechnique, d'électronique et d'hydraulique. Laboratoire de génie électrique : *Travaux et publications.*

— Université. Observatoire astronomique et météorologique : *Annales,* 14 080, (A 891); *Rapport annuel.*

TROYES. — Société académique d'agriculture, des sciences, arts et belles-lettres de l'Aube : *Mémoires; Procès-verbaux des séances,* 47 880.

Albanie.

TIRANA. — Universiteti Shtetëror i Tiranës; *Buletin i Universitetit Shtetëror të Tiranës (Seria shkencat mjekesore; Seria shkencat natyrore).*

Allemagne.

BAD-KISSINGEN. — Deutsche Wetterdienst : *Die Grosswetterlagen Mitteleuropas,* G 574.

BERLIN. — Deutsche Akademie der Wissenschaften; *Abhandlungen (Klasse für Bergbau; Klasse für Chemie, Geologie und Biologie; Klasse für Mathematik, Physik und Technik),* A 83; *Monatsberichte; Sitzungsberichte (Klasse für Chemie, Geologie und Biologie; Klasse für Mathematik, Physik und Technik),* S 778.

— Id. Forschungs-Institut für Mathematik : *Mathematische Nachrichten,* M 339; *Zentralblatt für Mathematik und ihre Grenzgebiete,* Z 276.

— Humboldt-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift (Mathematisch-naturwissenschaftliche Reihe),* W 340.

BERLIN-ADLERSHOF. — Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaften, technischen und medizinischen Institute : *Tätigkeits Bericht.*

BERLIN-DAHLEM. — Botanische Garten und Museum : *Willdenowia,* W 272.

BERLIN-TREPTOW. — Archenhold-Sternwarte : *Mitteilungen; Vorträge und Schriften.*

BONN. — Naturhistoriche Verein der Rheinlande und Westfalen : *Decheniana,* D 113.

BRAUNSCHWEIG. — Verband deutscher physikalischer Gesellschaften : *Deutscher Physikertag.*

FRANKFURT A/MAIN. — Institut für angewandte Geodäsie : *Nachrichten aus dem Karten- und Vermessungswesen* (Reihe I : *Deutsche Beiträge und Informationen*; Reihe B. *Angewandte Geodäsie*), N 25.

— Id. Deutsche geodätische Kommission. — Voir MÜNCHEN.

GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-physikalische Klasse : *Nachrichten* (II : *Mathematisch-physikalische Klasse*), N 28.

HALLE/SAALE. — Martin Luther Universität Halle-Wittenberg : *Wissenschaftliche Zeitschrift (Math.-natürwissenschaftliche Reihe),* W 342.

HAMBOURG. — *Vermessungstechnische Rundschau.*

HANNOVER. — Bundesanstalt für Bodenforschung und Geologische Landesämtern der Bundesrepublik Deutschland : *Beihefte zum geologischen Jahrbuch,* B 255; *Geologisches Jahrbuch,* G 238.

— Technische Hochschule : *Jahrbuch,* J 57.

HEIDELBERG. — Astronomische Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht,* A 2683.

— Landessternwarte : *Mitteilungen.*

IENA. — Friedrich-Schiller-Universität : **Ienaer Reden und Schriften**; *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Mathematischnaturwissenschaftliche Reihe*), W 337.

INSEL RIEMS (bei Greifswald). — Friedrich-Lœffler-Institut : *Archiv für experimentelle Veterinärmedizin*, A 2143.

KÖLN. — Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen : *Wissenschaftliche Abhandlungen*, A 2037.

LEIPZIG. — Deutsches Institut für Länderkunde : *Wissenschaftliche Veröffentlichungen*, W 335.

— Karl-Marx-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift*, W 341.

— Sächsische Akademie der Wissenschaften : *Abhandlungen* (*Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse*), A 92.

MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-natürwissenschaftlichen Klasse*, A 91.

MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften : *Festrede; Jahrbuch*, B 211.

— Id. Bayerische Kommission für die internationale Erdmessung : *Veröffentlichung* (*Astronomisch-geodätische Arbeiten*).

— Id. Deutsche geodätische Kommission : [*Veröffentlichung*], (Reihe A : *Theoretische Geodäsie;* Reihe B : *Angewandte Geodäsie;* Reihe D : *Tafelwerke;* Reihe E : *Geschichte und Entwicklung der Geodäsie*), D 246; *Verzeichnis der Veröffentlichungen.*

— Id. Mathematisch naturwissenschaftliche Klasse : *Abhandlungen*, B 210; *Sitzungsberichte*, B 212.

— Ukrainskiĭ tekhnitchno-gospodars' kiĭ Institut (Institut polytechnique ukrainien) : *Naukoviĭ biouleten'* (*Rapports scientifiques*), N 289; *Naukovi zapiski.*

OFFENBACH A/MAIN. — Deutsche Wetterdienst : *Monatlicher Witterungsbericht*, M 1313; *Die Grosswetterlagen Mitteleuropas*, G 574.

POTSDAM. — Astrophysikalische Observatorium : *Mitteilungen*, M 1194.

— Deutsche Akademie der Wissenschaften. Geomagnetisches Institut Potsdam : *Abhandlung; Jahrbuch.*

ROSTOCK. — Université : *Wissenschaftliche Zeitschrift der Universität Rostock*, W 345.

Autriche.

WIEN. — Österreichische Akademie der Wissenschaften : *Almanach*, O 399.

— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger*, O 40; *Monatshefte für Chemie*, M 1321; *Sitzungsberichte* (I. *Biologie, Mineralogie, Erdkunde und verwandte Wissenschaften*), O 402.

— *Neue Physik* (*Zeitschrift für die Gebiete der Atom- und Strahlungsphysik*).

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Bulletin*, A 143; *Mémoires*, A 150 et 151.

— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin*, B 1859; *Mémoires*, M 569.

— Académie royale des sciences d'Outre-Mer : *Bulletin des séances*, A 154.

— Id. Classe des sciences naturelles et médicales : *Mémoires in-8°*, A 157.

— Id. Classe des sciences techniques : *Mémoires in-8°*, A 158.

— Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : *Rapport annuel*, I 612.

— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin*, B 1906; *Mémoires*, M 574.

— Jardin botanique de l'État : *Bulletin*, B 2099; *Flore générale de Belgique*.

— Ministère des colonies. Commission de géologie : *Carte géologique du Congo belge*.

— Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie : *Bulletin*, B 1988.

— Société royale zoologique de Belgique : *Annales*, A 1418.

— *Revue française des alliages de nickel Wiggin*.

GAND. — Université. Rijksuniversiteit te Gent : *Algemeen Programma der leergangen* R 1512; *Plechtige opening der leergangen*, E 397.

— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, A 2221.

LIÈGE. — Société géologique de Belgique : *Annales* (*Bulletin* et *Mémoires*), A 1412 et 1413.

— Société royale des sciences : *Bulletin*, B 2030; *Mémoires*, M 589.

— *Archives de biologie*.

LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales*, A 1419; *Revue des questions scientifiques*, R 1335.

UCCLE. — Institut royal météorologique de Belgique : *Contributions*, I 615; *Observations ionosphériques* (*Station de Dourbes*); *Publications* (Séries *A*, *B*), I 619.

— Observatoire royal de Belgique : *Annales*, A 1395; *Annuaire*, A 1581; *Bulletin astronomique*, B 1790; *Communications* : *série géophysique*, C 1258.

Bulgarie.

SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Doklady* (*Comptes rendus*), C 1306.

— Id. Section des sciences biologiques et médicales : *Izvestija na Instituta za klinitchna i obchtchestvena* (*Bulletin de l'Institut de médecine clinique et sociale*).

— Id. Section des sciences physico-mathématiques et techniques : *Izvestija na fizitcheskija Institut ANEB* (*Bulletin de l'Institut de Physique et de recherches atomiques*); *Izvestija na matematitcheskija Institut*, I 1138.

Citta' del Vaticano.

CASTEL GANDOLFO. — Specola astronomica Vaticana : *Comunicazione*, S 1200; *Ricerche astronomiche*, R 1481.

Danemark.

AARHUS. — Det laerde selskab i Aarhus (Société des sciences et des lettres d'Aarhus) : *Årbog*.

— Societates mathematicæ daniæ, fenniæ, islandiæ, norvegiæ, svegiæ : *Mathematica Scandinavica*, M 320.

COPENHAGUE. — Danish atomic energy commission : *Report on the activities*.

— Danmarks Institut for international udveksling : *Bibliografi over Danmarks offentlige publikationer*.

— Geodaetisk Institut : *Bulletin of the seismological station*, B 2429; *Meddelelse*, G 145.

— Kommissionen for Videnskabelige Undersøgelser i Grønland : *Meddelelser om Grønland*, M 416.

— Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske Meddelelser*, B 728; *Biologiske Skrifter*, B 729; *Matematisk-fysiske Meddelelser*, M 294; *Oversigt over Selskabets virksomhed*, K 258.

— Rigsbibliotekarembedet (Bureau central de la Bibliothèque royale, de la Bibliothèque de l'Université de Copenhague et Institut danois des échanges internationaux de publications scientifiques et littéraires) : *Dania polyglotta*, D 52.

Espagne.

Barcelone. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Departamento de farmacia galenica y Sociedad española de farmacotecnia : *Galanica acta*, G 18.

— Real Academia de ciencias y artes : *Memorias*, M 677; *Nomina del personal academico y anuario de la corporacion*, R 220.

Granada. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Universidad. Instituto « López-Neyra » de parasitologia : *Revista iberica de parasitologia*, R 1110.

Madrid. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos*, E 729.

— Id. Instituto « Jorge Juan » de matematicas y Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica*, G 7; *Revista matematica hispano-americana*, R 1135.

— Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica*, R 836.

— Voir Real Sociedad española de fisica y quimica.

— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles » : *Anales* (*Anales del Jardin botanico de Madrid*), A 1267.

— Id. Instituto de edafologia y agrobiologia : *Anales de edafologia y agrobiologia*, A 1211.

— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española*, M 886.

— Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » de farmacognosia : *Farmacognosia*, F 111.

— Id. Id. Laboratorio de citogenetica : *Genetica iberica*, G 130.

— Id. Patronato « Diego Saavedra Fajardi ». Instituto de estudios africanos : *Archivos*, A 2340.

— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos*, E 728.

— Id. Instituto « Nicolas Antonio » de bibliografia : *Bibliotheca hispana*, B 618.

— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica : *Revista de ciencia aplicada*, R 776.

— Id. *Instituto del hierro y del acero*, I 679.

— Id. Instituto nacional de racionalizacion del trabajo : *Revista*, R 1029.

— Id. Instituto tecnico de la construccion on y del cemento : *Informes de la construccion*, I 532.

— Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto Cajal de investigaciones biologicas : *Trabajos*, T 593.

— Id. Instituto de medicina experimental : *Archivos de medicina experimental*, A 2326.

— Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia*, E 554; *Graellsia, revista de entomologos españoles*, G 521.

— Instituto geografico y catastral. Observatorio astronomico : *Anuario*, A 1939; *Boletin astronomico*, B 967.

— Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Memorias* (*Serie de ciencias naturales*), M 676; *Revista*, R 907.

— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales* (*A : Fisica*; *B : Quimica*), A 1243.

— Real Sociedad española de historia natural : *Boletin* (*Seccion biologica; Seccion geologica*), B 1061.

— Universidad : *Revista*, R 930.

— Id. Seccion de matematica : *Publicaciones* (*Actas de la primera reunion anual de matematicos españoles*).

San Fernando (Cadiz). — Instituto y Observatorio de marina : *Efemérides astronómicas.*

Valencia. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de ciencias medicales : *Archivo español de morfologia*, A 2301.

Zaragoza. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica. Instituto del combustible : *Combustibles*, C 1069.

Finlande.

Helsinki. — Astronomical Observatory : *Publications.*

— Geofysiikan seura : *Geophysica*, G 250.

— Geologinen Tutkimuslaitos : *Suomen geologinen Kartta.*

— Helsingin yliopisto. Meteorologian laitos (University. Institute of meteorology) : *Mitteilungen* (*Papers*), H 192.

— Ilmatieteellenen Keskuslaitos (Finnish meteorological office) : *Maamagneettisia tutkimuksia* (*Studies in earth magnetism*).

— Merentutkimuslaitos (Institute of marine research) : *Julkaisu* (*Havsforsknings-institutets skrift*), M 754.

— Nurmijärvi geophysical Observatory : *Magnetic results.*

— Societas geographica fenniæ : *Fennia*, F 189.

— Societas scientiarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten. Suomen Tiedeseura) : *Årsbok-Vuosikirja*, S 965; *Commentationes biologicae*, C 1124; *Commentationes physico-mathematicae*, C 1126.

— Suomalainen Tiedeakatemia (Academia scientiarum fennica) : *Toimituksia* (*Annales*) (Series A, II. *Chemica;* III. *Geologica-geographica;* V. *Medica;* VI. *Physica;* Series B), A 1370; *F*(*olklore*) *F*(*ellows*) *Communications*, F 24; *Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften* (*Proceedings*), S 779.

Gibraltar.

Voir LONDON. — Meteorological Office.

Grande-Bretagne.

CAMBRIDGE. — Observatories : *Contributions*, C 1479; *Reprints*, C 153.
— Philosophical Society : *Biological reviews*, B 721; *Proceedings (Mathematical and physical sciences)*, P 993.
DORCHESTER. — Atomic energy establishment. Reactor development division : *Reactor group.*
— Id. Technical assessements and services division : *Reactor group; Research group.*
EDINBURGH. — Geological Society : *Transactions*, T 689.
— Royal physical Society : *Proceedings*, R 1786.
— Royal Society : *Proceedings*, P 1073; *Transactions*, T 731; *Yearbook*, Y 76.
GLASGOW. — University : *Calendar*, G 398.
HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report*, R 1760; *Rothamsted memoirs*, R 1762.
HARWELL. — United Kingdom atomic energy authority : *Reactor group; Research group; [Publications].*
— Id. Authority health and safety branch : *Lecture; Report.*
— Id. Public relations branch : *[Publications].*
— Id. Research group : *Analytical method; Bibliography; Lecture; List of publications available to the public*, U 164; *Memorandum; Report; Translation.*
HERSTMONCEUX. — Nautical almanac office : *The astronomical ephemeris*, N 292.
— Royal Observatory : *Bulletins (Joint publications of the Royal Grennwich observatory, Herstmonceux, Royal observatory, Cape of good Hope).*
LONDON. — U. K. Atomic Energy Authority : *Annual Report*, A 1777; *[Publications].*
— British aluminium Company : *Light metals bulletin*, L 320.
— Chemical Society : *Journal*, J 646; *Proceedings*, P 996.
— Ciba Foundation : *Study group; Symposium; Report.*
— Falkland Islands dependencies survey : *Scientific reports*, F 67.
— Geological Society : *Quarterly journal*, Q 72.
— Institute of physics and Physical Society : *Proceedings*, P 1055.
— Institution of electrical engineers : *Science abstracts (A : Physics abstracts*, P 482; *B : Electrical engineering abstracts*, E 342).
— Institution of mechanical engineers : *The Chartered mechanical engineer*, C 636; *Proceedings*, P 1024.
— Id. Automobile division : *Proceedings*, P 1024.
— Linnean Society : *Journal (Botany, Zoology)*, J 759; *Proceedings*, P 1033.
— Meteorological Office : *Geophysical memoirs*, G 256; *Meteorological observations (Gibraltar, Malta)*; *Monthly weather report*, M 1493; *The Observatorie's yearbook*, O 46; *Report for the year; Scientific paper.*
— Royal astronomical Society : *Monthly notices*, M 1440; *The quarterly journal.*
— Royal geographical Society : *Geographical journal*, G 167.
— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings*, P 1066.

— Royal Society : *Biographical memoirs of fellows; Notes and records; Philosophical transactions*, P 440; *Proceedings* (Séries A et B), P 1074; *Year book*, Y 75.
— Royal Society of medicine : *Proceedings*, P 1075.
— Science Museum library : *List of accessions to the library*, S 380.
— *Electrical review*, E 349.
— *Endeavour*, E 465.
— *Nature*, N 257.
— *Nickel bulletin*, N 587.
— *Platinum metals review*, P 566.
— *Progress*, P 1138.
LONG ASHTON. — University of Bristol. Agricultural and horticultural research Station (The National fruit and cider Institute) : *The annual report*, A 1672.
MANCHESTER. — Literary and philosophical Society : *Memoirs and proceedings*, M 601.
SANDWICH. — *Petbow magazine*.
TEDDINGTON. — National physical Laboratory : *Notes on applied science*, N 200; *Quarterly list of papers published*.
WORMLEY. — National Institute of oceanography : *Discovery reports*, D 431.
— National oceanographic Council : *Annual report*, A 1748.

Grèce.

ATHÈNES. — Académie d'Athènes : *Praktika*, P 821.
THESSALONIKI. — Société d'ophtalmologie de la Grèce du Nord : *Archives*.

Hongrie.

BUDAPEST. — Bányászati kutató Intézet (Hungarian research Institute for mining) : [*Publications*].
— Chambre de commerce de Hongrie : *Commerce extérieur hongrois*, C 1148.
— Institut de recherches de ressources hydrauliques : *Vizügyi közlemények* (*Revue d'hydraulique*), V 384.
— Magyar Tudomanyos Akademia (Académie scientiarum hungaricæ) : *Acta agronomica*, A 214; *Acta biologica*, A 237; *Acta botanica*, A 242; *Acta chimica*, A 249; *Acta chirurgica; Acta geologica*, A 281; *Acta mathematica*, A 306; *Acta medica*, A 307; *Acta microbiologica*, A 327; *Acta morphologica*, A 330; *Acta paediatrica; Acta physica*, A 381; *Acta physiologica*, A 385; *Acta technica*, A 420; *Acta veterinaria*, A 436; *Acta zoologica*, A 441; *Magyar Tudomány*, M 104.
— *Hungarian exporter*.
SZEGED. — A Móra Ferenc Múzeum : *Évkönyve* (*Annuaire*), M 1502.
— Université. Institut Bolyai : *Acta scientiarum mathematicarum*, A 433.

Irlande.

DUBLIN. — Dunsink Observatory : **Publications**; *Reprints*, D 597.
— Royal Dublin Society : *The scientific proceedings*, S 417.
— Royal Irish Academy : *Proceedings*, P 1067.

Italie.

BOLOGNA. — Accademia delle scienze dell'Istituto di Bologna. Classe di scienze fisiche : *Annuario; Atti* (*Memorie*, M 698; *Rendiconti*).

CATANIA. — Accademia gioenia di scienze naturali : *Atti*, A 2747.
— Osservatorio astrofisico : *Pubblicazioni*, O 387.

FIRENZE. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesia e scienze affini*, B 1361; *L'Universo*, U 555.

MESSINA. — Società Peloritana di scienze fisiche matematiche e naturali : *Atti* A 2 767.

MILANO. — Accademia medica lombarda : *Atti*, A 2 763.
— Associazione italiana della stampa tecnica scientifica e periodica : *Bibliografica farmaceutica*, A 2 651.
— Istituto lombardo di scienze e lettere : *Rendiconti* (*B. Scienze biologiche e mediche; Scienze matematiche, fisiche, chimiche e geologiche*), I 1048.
— *Acta vitaminologica*, A 439.

MODENA. — Accademia di scienze, lettere ed arti : *Atti e memorie*, A 167.
— Università. Osservatorio geofisico : *Pubblicazioni*, P 1298.

NAPOLI. — Società italiana di biologia sperimentale : *Bollettino*, B 1339.
— Società nazionale di scienze, lettere ed arti : *Annuario; Atti della Accademia delle scienze fisiche e matematiche; Rendiconti dell' Accademia delle scienze fisiche e matematiche*, R 380.

PADOVA. — Università : *Rendiconti del seminario matematico*, R 375.

PALERMO. — Accademia di scienze, lettere e arti : *Atti*.
— Circolo matematico : *Rendiconti*, R 372.

PISA. — Università. Facoltà d'ingegneria : *Pubblicazioni*, P 1302.

ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Atti* (*Memorie, Rendiconti, Rendiconti delle adunanze solenni* (*Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali*), A 2 750; *Quaderno*.
— Accademia nazionale dei XL : *Rendiconti*, A 169.
— Consiglio nazionale delle ricerche : *La Ricerca scientifica*, parte I : *Rivista*, R 1480; **Notiziario de « la ricerca scientifica »**.
— Istituto superiore di sanità : *Rendiconti*, I 1056.
— Ministero dell' agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzione agricola : *Annali della sperimentazione agraria*, A 1494.
— *Cultura medica*.

TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti*, A 2 745; *Memorie*, M 699.

TRIESTE. — Istituto sperimentale talassografico : *Pubblicazioni*, I 1057.
— Osservatorio geofisico sperimentale : *Bollettino di geofisica teorica ed applicata; Pubblicazioni*, T 390.

VENEZIA. — Centro di studi talassografici del Consiglio nazional delle ricerche : *Archivio di oceanografia e limnologia*, A 2 253.
— Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti* (*Classe di scienze matematiche e naturali; parte generale e atti ufficiali*), I 1062.

Luxembourg.

LUXEMBOURG. — Institut Grand-ducal. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques : *Archives*, I 597.

Malte.

VALLETTA. — Voir LONDON. — Meteorological Office.

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Bulletin*, B 1904.

Norvège.

BERGEN. — Geophysical commission : *Annual Report*.
— Norske Institutt for kosmisk fysikk : *Publikasjoner*, P 1460.
— Université : *Årbok; Naturvitenskapelig rekke*), U 342; *Årsmelding*, U 343; *Skrifter*, U 346.

BLINDERN (OSLO). — Université. Matematisk Institutt : *Nordisk matematisk tidskrift*, N 670.

OSLO. — Norske ingeniorforening og den polytekniske forening : *Teknisk ukeblad*, T 203.
— Norske meteorologiske Institutt : *Norsk meteorologisk årbok*, N 724.
— Norske videnskaps-Akademi : *Astrophysica norvegica*, A 2 684; *Geofysiske publikasjoner* (*geophysica norvegica*), G 152.

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Excerpta medica Foundation : *Excerpta medica* (Section II : *Physiology, Biochemistry and Pharmacology;* Section XVI : *Cancer*), E 843.
— Fondation Physica : *Physica* (Série IV A des *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*), P 476.
— Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek*, J 5; *Proceedings* (Séries A : *Mathematical sciences;* B : *Physical sciences;* C : *Biological and medical sciences*), K 278; *Verhandelingen* (*Afd. Natuurkunde*), V 99.
— Wiskundig Genootschap (Mathematical Society) : *Nieuw archief voor Wiskunde*, N 598; *Wiskundige opgaven met de oplossingen*, W 324.

DE BILT. — Koninklijk Nederlands meteorologisch Instituut : *Jaarboek :* A (*Meteorologie*), B (*Aardmagnetisme*); *Mededelingen en Verhandelingen*, K 274; *Meteorologische en oceanografische waarnemingen verricht aan boord van Nederlandse lichtschepen in de Noordzee; Synoptic and upper air observations in the Netherlands.*

DEN HELDER. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* (Série IV B) : *Archives néerlandaises de zoologie*, A 2 223.

LEIDEN. — Sterrewacht : *Annalen*, A 1365.
— University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications*, C 1265.

'S GRAVENHAGE. — Centrale Organisatie voor Toegepast-natuurwetenschappelijk Onderzoek (T. N. O.) (Central national Council for applied scientific research in the Netherlands) : *Jaarverslag*.
— Id. Commissie voor hydrologisch onderzoek : *Verslagen en mededelingen*.
— Fondation des Universités néerlandaises pour la coopération internationale : *Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas*, E 530.

UTRECHT. — Rijksuniversiteit : *Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium*, O 216.

Pologne.

BIALYSTOK. — Akademia medyczna im. Juliana Marchlewskiego : *Roczniki* (*Annales*); *Sklad osobowy i program wykladow*.

KRAKOW. — Polska Akademia nauk : **Folia quaternaria**; *Sprawozdania z posiedzen komisji*.
— Id. Komisja nauk geologicznych : *Prace geologiczne*.
— Id. Komisja nauk pedagogicznych : *Prace*.
— Polskie Towarzystwo geologiczne (Société géologique de Pologne) : *Rocznik Polskiego Towarzystwa geologicznego* (*Annales*), R 1707.
— Université Jagellon : *Prace chemiczne; Zeszyty naukowe* (*Prace matematyczne; Prace zoologiczne; Seria nauk biologicznych* (*Zoologia*); *Seria nauk matematyczno-przyrodniczych* (*Matematyka, fizyka, chemia*).

LUBLIN. — Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales;* (Sectio AA : *physica et chemia;* Sectio B : *geographia, geologia, mineralogia et petrographia;* Sectio C : *biologia;* Sectio DD : *medicina veterinaria;* Sectio E : *Agricultura*), A 1462.

POZNAN. — Poznanskie Towarzystwo Przyjaciol nauk (Société des amis des sciences et des lettres) : *Sprawozdania* [*Publications*], S 1250.
— Id. Wydzial lekarski : *Prace komisji medycyny doswiadczalnej*.
— Id. Wydzial matematyczno-przyrodniczy : *Prace komisji biologicznej*, P 790; *Prace komisji geograficzno-geologicznej; Prace komisji matematyczno-przyrodniczej*, P 795; *Prace monograficzne nad przyroda wielkopolskiego parku narodowego pod Poznaniem*, P 798.
— Id. Id. Komitet fizjograficzny : *Badania fizjograficzne nad Polska Zachodnia*, B 24.
— Id. Wydzial nauk rolniczych i lesnych : *Prace komisji nauk rolniczych i komisji nauk lesnych*, P 796.
— Uniwersytet im. Adama Mickiewicza : *Spis Wykladow*, U 558.

TORUN. — Uniwersytet Mikola Kopernika : **Zeszyty naukowe : nauki matematyczno-przyrodenicze** (*biologia; geografia*).

WARSZAWA. — Centralny Instytut informacji naukowo-technicznej i ekonomicznej (Institut central de documentation technique et scientifique) : *Obzor pol'skoj tekhniceskoĭ literatury* (*Polish technical abstracts*), O 62.
— Polska Akademia nauk (Académie polonaise des sciences) : *Bulletin de l'Académie polonaise des sciences* (*Série des sciences biologiques; Série des sciences chimiques, Série des sciences géologiques et géographiques; Série des sciences*

mathématiques, astronomiques et physiques), B 1857; *Directory; Nauka Polska*, N 280; *The Review of the Polish Academy of sciences*, R 670; *Zeszyty problemowe nauki polskiej*, Z 292.

— Id. Distribution centre for scientific publications : *Quarterly review of scientific publications* (B. *Biological sciences;* C. *Pure and technical sciences*), Q 93.

— Id. Instytut biologii doswiadczalnej, im. M. Nenckiego : *Acta biologiæ experimentalis*, A 236; *Polskie archiwum hydrobiologii*, P 654.

— Id. Instytut fizyki : *Acta physica polonica*, A 383.

— Id. Wydzial nauk medycznych : *Acta physiologica polonica* (*Litteræ societatis physiologorum polonorum*), A 388; *Rozprawy wydzialu nauk medycznych*, R 1805.

— Polskie Towarzystwo botaniczne (Société botanique de Pologne) : *Acta societatis botanicorum poloniæ*, A 409; *Monographiæ botanicæ*, M 1372.

— Uniwersytet Warszawski. Wydzial geologii : **Biuletyn geologiczny.**

Wrocław. — Polska Akademia nauk. Instytut matematyczny : *Colloquium mathematicum*, C 1031; *Studia mathematica*, S 1694; *Zastosowania matematyki*, Z 49.

— Polskie Towarzystwo zoologiczne : *Zoologica Poloniæ* (*Archivum Societatis zoologorum poloniæ*), Z 329.

— Polski zwiazek entomologiczny (Société polonaise des entomologistes) : *Klucze do oznaczania owadow Polski*, K 173; *Polskie pismo entomologiczne* (*Bulletin entomologique de la Pologne*), P 656.

— Wroclawskie Towarzystwo naukowe (Société des sciences et des lettres) : *Prace* (*Travaux*), P 806.

Portugal.

Coïmbra. — Universidade. Museu e laboratorio mineralogico e geologico : *Memorias e noticias*, M 1640.

— Id. Observatorio astronomico : *Efemerides astronomicas*, E 254.

Lisboa. — Academia das ciencias : *Anuario academico*, A 126.

— Instituto bacteriologico Câmara Pestana : *Arquivos*, A 2 500.

— Serviços geologicos de Portugal : *Memoria.*

— *Gazeta de matematica*, G 64.

— *Portugaliæ mathematica*, P 714.

Porto. — Faculdade de ciências : *Anais*, A 1155.

Setubal. — *A previsão do tempo*, P 887.

Roumanie.

Bucuresti. — Academia Republicii populare Romîne : *Analele*, A 1196; *Biblioteca medicală; Biblioteca ştiintelor tehnice; Comunicările*, C 1824; *Fauna Republicii populare Romîne; Probleme de morphopatologie; Revue de biologie*, R 1257; *Revue de chimie*, R 1258; *Revue de géologie et de géographie*, R 1266; *Revue d'électrotechnique et d'énergétique*, R 1248; *Revue de mathématiques pures et appliquées*, R 1309; *Revue de physique*, R 1313; *Revue des sciences médicales*, R 1337; *Studii şi cercetări de astronomie şi seismologie; Studii şi cercetări de biologie* (*seria biologie animală, biologie vegetală*), S 1762; *Studii şi cercetari de chimie*, S 1763.

— Id. Centrul de cercetări antropologice : *Probleme de antropologie*, P 937; [*Publications*].

— Id. Centrul de cercetări biologice : *Revue de biologie*, R 1257.

— Id. Centrul de cercetări metalurgica : *Revue roumaine de métallurgie; Studii și cercetări de metalurgie*, S 1777.

— Id. Comisia de automatizare : *Probleme de automatizare.*

— Id. Comisia de hidrologie, hidrobiologie și ihtiologie : *Hidrobiologia*, H 249.

— Id. Institutul de biochimie : *Studii și cercetări de biochimie.*

— Id. Institutul de endocrinologie « Prof. C. I. Parhon » : *Studii și cercetări de endocrinologie*, S 1765.

— Id. Institutul de energetică : *Studii și cercetări de energetică*, S 1766.

— Id. Institutul de fizică atomică și Institutul de fizică : *Studii și cercetări de fizică*, S 1767.

— Id. Institutul de fiziologie normala și patologica « Dr. D. Danielopolu » : *Studii și cercetări de fiziologie*, S 1768.

— Id. Institutul de ftiziologie : *Probleme de tuberculoza.*

— Id. Institutul de geologie, geofizica și geografie : **Probleme de geofizica**; *Probleme de geografie*, P 938.

— Id. Institutul de inframicrobiologie : *Studii și cercetări de inframicrobiologie*, S 1770.

— Id. Institutul de matematică : *Studii și cercetări matematice*, S 1782.

— Id. Institutul de mecanică aplicată « Traian Vuia » : *Revue de mécanique appliquée*, R 1310; *Studii și cercetări de mecanică aplicată*, S 1775.

— Id. Institutul de medicină internă : *Studii și cercetări de medicină internă.*

— Id. Institutul de neurologie « I. P. Pavlov » : *Studii și cercetări de neurologie*, S 1778.

— Id. Sectia de geologie și geografie și Institutul de geologie, geofizică și geografie : *Studii și cercetări de geologie*, S 1769.

— Institutul Politehnic : *Buletinul.*

— Observatorul diu Bucuresti : *Anuarul.*

— Id. Secteur solaire : *Observations solaires.*

— Societatea de științe matematice și fizice din R. P. R. *Bulletin mathématique de la Société des sciences mathématiques et physiques de la République Populaire Roumaine*, B 2159.

Cluj. — Academia Republicii populare Romîne. Filiala Cluj : *Studii și cercetări de agronomie*, S 1760; *Studii și cercetări de biologie*, S 1762; *Studii și cercetări de chimie*, S 1764.

— Id. Institutul de calcul : *Studii și cercetări de matematică*, S 1774.

— Id. Institutul de cercetări medicale : *Studii și cercetări de medicină*, S 1776.

Jași. — Institutul politehnic din Jași : *Buletinul*, B 1764.

— Universitate « Alex. I. Cuza » : *Analele științifice* (*I. Matematică, Fizică, Chimie*), A 1201.

Timișoara. — Academia Republicii populare Romîne. Baza de cercetari științifice : *Studii și cercetări* (*Biologie și științe agricole; științe agricole; științe chimice; științe medicale; științe tehnice*), S 1783.

Suède.

DJURSHOLM. — Institut Mittag Leffler : *Acta mathematica*, A 305.

GÖTEBORG. — Kungliga Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Bihang*, B 655; *Handlingar*, G 496.

LUND. — Université : *Lunds Universitets Arsskrift*, A 432.

STOCKHOLM. — Fondation Nobel : *Les prix Nobel en...*, P 923.

— Kungl. Svenska Vetenskapsakademie : *Arkiv för astronomi*, A 2 436; *Arkiv för fysik*, A 2 438; *Arkiv för geofysik*, A 2 439; *Arkiv för kemi*, A 2 440; *Arkiv för matematik*, A 2 441; *Arkiv för mineralogi och geologi*, A 2 442; *Arkiv för zoologi*, A 2 444; *Arsbok*, K 397; *Handlingar*, K 399; *Sveriges statskalender*, S 2 032.

— Observatorium : *Annaler* (*Astronomiska iakttagelser och undersökningar à Stockholms Observatorium*), S 1604.

— Sveriges geologiska Undersökning : *Årsberättelse; Avhandlingar och uppsatser*, S 2 022; *Årsbok*, S 2 021; *Jordartskarta*.

UPPSALA. — Kungl. Vetenskaps-Societeten : *Årsbok*, K 409; *Nova acta*, N 923.

— Université. Geological institutions : *Bulletin*, B 2 308.

— Id. Meteorologiska institutionen : *Meddelande*, M 846.

— Id. Observatoire météorologique : *Bulletin mensuel*, B 2167.

— Id. Société médicale : *Upsala Läkereförenings Förhandlingar* (*Acta Societatis medicorum Upsaliensis*), A 410.

Suisse.

BÂLE. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta*, H 196.

— Université. Bibliothèque : *Catalogue des écrits académiques suisses*, J 125.

BERNE. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiæ naturalis helvetica*, B 531.

— Naturforschende Gessellschaft in Bern : *Mitteilungen*, M 1166.

— Société helvétique des sciences naturelles : *Actes*, A 454 : *Mémoires*, M 585.

GENÈVE. — Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences*, A 2 212.

— *Journal de chimie physique*. Voir PARIS : Société de chimie physique.

LAUSANNE. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin*, B 2 036; *Mémoires*, M 591.

— **L'homme et l'espace.**

ZÜRICH. — Eidgenossiche Sternwarte. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales.**

— Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen*, A 1362.

Tchécoslovaquie.

BRATISLAVA. — Slovenska Akademie vied (Academia scientiarum et artum slovaca) : *Biológia*, B 710; *Bratislavské lekárske listy*, B 1516; *Chemické zvesti*, C 667; *Elektrotechnický časopis; Geografický časopis*, G 155; *Geologický sbornik*, G 220; *Matematicko-fysikálny časopis*, M 291; *Naša veda*, N 100; *Neoplasma*, N 361; *Pol'nohospodarstvo*, P 639; *Strojnícky časopis*, S 1632; *Vodohospodarsky časopis*, V 401.

— Id. Sekcia biologickych a lekarskych vied : **Lekarske práce.**

— Université Komensky. Faculté des sciences naturelles : *Acta facultatis rerum naturalium Universitatis Comenianæ (Anthropologia; botania chimia; mathematica; physica; zoologia)*, A 272.

Brno. — Československa Akademie věd : *Prace Brněnské základny Československé Akademie věd (Acta Academiæ scientiarum cechoslovenicæ basis Brunensis)*, P 771.

— Československá Akademie zemědělských věd (Académie d'agriculture). Výzkumného ústavu veterinárního Čsazv v Brné : **Vedecké práce.**

— Skola veterinarna : *Spisy vysoké školy veterinarni*, S 179.

— Université Masaryk. Faculté de médecine : *Scripta medica*, S 464.

— Id. Faculté des sciences : *Spisy (Publications)*, S 1227.

— Vysokà škola zemědělskà (Faculté d'agriculture) : *Sbornik vysoké školy zemědělské v Brně (Acta universitatis agriculturæ)*, (Rada A : *Spisy fytotechnické, zootechnické a ekonomické;* Rada B : *Spisy veterinárni;* C : *Spisy Fakulty lesnické*), S 176.

Olomouc. — Université Palacky. Faculté des sciences naturelles : *Sbornik praci přírodovědecké fakulty Palackého Olomouci (Acta Universitatis Palackianæ Olomucensis) (Biologie; Geologie-geografie).*

Opava. — Slezský ústav ČSAV v Opavé : *Přírodovědný časopis Slezský (Acta rerum naturalium districtus Silesiæ); Slezsky sbornik (Acta silesiaca)*, S 850.

Pardubice. — Vysoká Škola chemicko-technologická (Institute of chemical technology) : *Sbornik vědeckých prací (Scientific papers).*

Praha. — Československá Akademie věd (Académie tchèque des sciences) : *Collection of czechoslovak chemical communications*, S 161; *Czechoslovak journal of physics*, C 454; *Czechoslovak mathematical journal*, C 455; *Rospravy (Řada matematických a přírodních věd; Řada technických věd; Řada společenských věd)*, R 1796.

— Id. Astronomicky Ustav : *Bioulleten' astronomitcheskikh Institutov Tchekhoslovakii (Bulletin of the astronomical Institutes of Czechoslovakia)*, B 772[1].

— Id. Geofysikálni Ustav : *Rezul'taty geomagnitnykh, telluritcheskikh i ionosfernykh izmereniĭ (Results of geomagnetic).*

— Id. Institute of biology : *Biologia plantarum.*

— Statní lékařsjá knihovna (National medical library) : *The annual of czechoslovak medical literature.*

— **Acta chirurgiae plasticae.**

Praha-Bratislava. — Československá Akademie věd. Publishing House : *Bulletin; Novinky.*

Tatranská Lomnica. — Parc National : *Sbornik prac o Tatranskom narodnom parku.*

Turquie.

Ankara. — Université. Faculté des sciences : *Communications*, C 1259.

Istanbul. — Université. Faculté des sciences : (Série C : *Astronomi-Fizik-Kimya*); *(Revue) Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi*, I 1033[1].

— Université technique : *Istanbul teknik üniversitesi bülteni*, I 1031.

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

ABASTUMANI. — Académie des sciences de Géorgie. Abastuman'skaja astrofisitcheskaja Observatorija : *Bioulleten'*, A 63.

ALMA-ATA. — Académie des sciences du Kazakstan : *Izvestija Akademii nauk Kazakhskoĭ SSR* (*Kazak SSR gylym akademijasynyn Khabarlary*) (*Serija botaniki i potchvovodenija; Serija energetitcheskaja; Serija geologitcheskaja; Serija gornogo dela; Serija khimitcheskaja*; *Serija metallurgii, obogachtchenija i ogneouporov*), I 1110; *Vestnik*, V 218.

— Id. Bibliothèque scientifique centrale : *Bibliografija izdaniĭ akademii nauk Kazakhskoĭ SSR* 1932-1959.

— Id. Institut d'astrophysique : *Izvestija astrofizitcheskogo Instituta*, I 1117.

— Id. Institut de botanique : *Flora sporovykh Kazakhstana; Troudy Instituta botaniki.*

— Id. Institut de pédologie : **Potchvy Kazakhskoï SSR**; *Troudy Instituta potchvovedenija* [*Publications*].

— Id. Institut de physique nucléaire : *Troudy.*

— Id. Institut des sciences géologiques : [*Publications*].

— Id. Institut de zoologie : *Materialy po istorii fauny i flory Kazakhstana; Prirodnaja otchagovost bolezneĭ i voprasy parazitologii; Troudy Instituta zoologii*, T 937; [*Publications*].

— Id. Jardin botanique de Karaganda : *Troudy Karagandinskogo botanitcheskogo Sada.*

— Id. Kazakhskiĭ filial geografitcheskogo obchtchestva SSR : *Voprosy geografii Kazakhstana* (*Troudy otdela geografii*); [*Publications*].

BAKOU. — Académie des sciences d'Azerbaïdjan : *Azerbaïdjanskiĭ khimitcheskiĭ journal; Doklady*, A 2 974; *Izvestija Akademii nauk Azerbaïdjanskoĭ SSR*, (*Serija biologitcheskikh i meditsinskikh nauk; Serija fiziko-matematitcheskikh i tekhnitcheskikh nauk; Serija fiziko-tekhnitcheskikh i khimitcheskikh nauk; Serija geologo-geografitcheskikh nauk i nefti; Serija obchtchestvennykh nauk*), I 1109.

— Id. Institut khimii : *Troudy Instituta khimii.*

— Id. Institut matematiki i mekhaniki : *Troudy Instituta matematiki i mekhaniki.*

BÜRAKAN (Arménie). — Observatoire : *Soobchtchenija Biourakanskoĭ Observatorii*, S 1039.

EREVAN. — Académie arménienne des sciences : *Doklady*, D 502; *Izvestija* (*biologitcheskie nauki; khimitcheskie nauki; obchtchestvennye nauki; Serija fiziko-matematitcheskikh nauk; geologitcheskie i geografitcheskie nauki, Serija tekhnitcheskikh nauk*), I 1108.

GORKI. — Ministère de l'Enseignement supérieur de l'U. R. S. S. Université de Gorki : *Izvestija vyschikh outchebnykh zavedeniĭ* (*Matematika; Radiofizika*).

KAZAN. — Université V. I. Oulianov-Lenine : *Outchenie zapiski Kazanskogo gosoudarstvennogo Universiteta imeni V. I. Oulianova-Lenina* (*Troudy olchtchestva estestvoispytatelei pri.*), U 16.

— Id. Astronomitcheskaja Observatorija im. V. P. Engel'gardta : *Bioulleten' astronomitcheskoĭ observatorii im. V. P. Engel' gardta*, B 773; *Izvestija astronomitcheskoĭ Engel'gardtovskoĭ observatorii*, I 1118.

— Id. Gordskaja astronomitcheskaja Observatorija : *Troudy gorodskoï astronomitcheskoï Observatorii KGOu*, T 881.

Kiev. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Dopovidi*, D 539; *Oukrains'kii khimitcheskii journal*, U 58; *Oukraïns'ka radians'ka enciklopedija.*

— Id. Central'nii respublikans'kiï botanitchniï sad. (Jardin botanique) : *Pratsi botanitchnogo sadou; Visnik.*

— Id. Institut biokhimiï : *Oukraïns'kiï biokhimitchniï journal*, U 67.

— Id. Institut botaniki : *Flora U. R. S. R.; Oukraïns'kii botanitchii journal*, U 68.

— Id. Institut elektrosvarki E. O. Patona : *Avtomatitcheskaja svarka*, A 2 962.

— Id. Institut elektrotekniki : *Avtomatika*, A 2 963.

— Id. Institut fiziologii im. O. O. Bogomol'tsia : *Fiziologitchnii journal*, F 393.

— Id. Institut matematiki : *Oukrainskiï matematitscheskiï journal*, U 59.

— Id. Institut mekhaniki : *Prikladna mekhanika*, P 894.

— Id. Institut mikrobiologii im. akad. D. K. Zabolotnogo : *Mikrobiologitchniï journal*, M 917.

— Id. Observatoire astronomique principal : *Izvestija glavnoï astronomitcheskoï Observatorii*, I 1120.

— Id. Viddil fiziko-matematitchnikh nauk (Institut des sciences physico-mathématiques) : *Oukraïns'kiï fizitchniï journal*, U 69.

— Id. Viddil khimitchnikh i geologitchnikh nauk (Institut des sciences chimiques et géologiques) : *Geologitchniï journal*, G 221.

Leningrad. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. — Voir Moscou.

— Gornyï Institut imeni G. V. Plekhanova (Institut des mines) : *Zapiski*, Z 39.

— Université : *Vestnik Leningradskogo Universiteta* (*Serija biologii; Serija fiziki i khimii; Serija geologii geografii, Serija matematiki, mekhaniki i astronomii*), V 229.

Lvov. — L'vovskiï gosoudarstvennyi Universitet imeni Ivana Franko : *Astronomitcheskiï sbornik.*

— Id. Astronomitcheskaja observatorija : *Cirkuljar*, L 535.

— Id. Laboratorija geokhimitcheskikh metodov issledovanija : **Problemy geokhimii.**

— Id. L'voskoe geologitcheskoe Obchtchestvo : *Mineralogitcheskii sbornik*, M 963.

Minsk. — Académie des sciences de Biélorussie : *Doklady*, D 504; *Vestsi Alademii navuk BSSR* (*Seryja bijalagitchnykh navuk; Seryja fizika-tekhnitchnykh navuk*) (*Izvestija*), V 212.

— Id. Fundamental'naja biblioteka im. V. G. Belinkogo : *Bibliografija izdaniï Akademii nauk Belorusskoï SSR.*

— Id. Institut biologia : *Bioulleten', Instituta biologii*, B 777; [*Publications*].

— Id. Institut energetiki : [*Publications*].

— Id. Institut fiziologii : *Voprosy morfologii periferitcheskoï nervnoï sistemy;* [*Publications*].

— Id. Institut stroitel'noï fiziki : [*Publications*].

— Id. Institut geologitcheskikh nauk : [*Publications*].

Moscou. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Akoustitcheskiï journal*, A 751; *Astronomitcheskiï journal*, A 2 678; *Biofizika*, B 699; *Biokhimija*, B 706; *Citologija; Doklady*, D 503; *Fizika tverdogo tela* (*Solid state physics*); *Fiziologija rasteniï*, F 394; *Fiziologitcheskiï journal SSSR*, F 392; *Geokhimija*,

G 179; *Geologija roudnykh mestorojdeniï;* **Geomagnetism i aeronomija**; *Izvestija* (*Otdelenie khimitcheskikh nauk, tekhnitcheskikh nauk* (*Energetika i avtomatika; Metallurgia i toplivo; Mekhanika i machinostroenie*); *Serija biologitcheskaja; fizitcheskaja; geofizitcheskaja; geografitcheskaja; geologitcheskaja; matematitcheskaja*), I 1112; *Journal analititcheskoï khimii*, Z 367; *Journal eksperimentalnoï i teoretitcheskoï fiziki*, Z 368; *Journal fizitcheskoï khimii*, Z 369; *Journal nautchnoï i prikladnoï fotografii i kinematografii*, Z 372; *Journal neorganitcheskoï khimii*, Z 373; *Journal obchtcheï biologii*, Z 375; *Journal obchtcheï khimii*, Z 376; *Journal prikladnoï khimii*, Z 377; *Journal prikladnoï mekhaniki i tekhnitcheskoï fisiki* (*PMTF*); *Journal strukturnoï khimii; Journal tekhnitcheskoï fiziki*, Z 378; *Journal vyscheï nervnoï deiatel'nosti imeni I. P. Pavlova*, Z 379; **Journal vytchislital' noï matematiki i matematitcheskoï fiziki**; *Kinetika i Kataliz; Kolloidnyï journal*, K 217; *Kristallografija*, K 347; *Matematitcheskii sbornik*, M 289; *Mikrobiologija*, M 918; **Neftekhimija**; *Optika i spektroskopija*, O 253; *Ouspekhi fizicheskikh nauk*, U 600; *Ouspekhi khimii*, I 601; *Ouspekhi matematicheskikh nauk*, U 602; *Ouspekhi sovremennoï biologii*, U 604; *Paleontologitcheskiï journal; Potchvovedenie*, P 583; *Pribory i tekhnika eksperimenta*, P 890; *Priroda*, P 914; **Radiobiologija**; *Radiokhimija; Radiotekhnika i elektronika*, R 83; *Teorija verojatnosteï i ee primenenija*, T 255; *Troudy arkhiva; Vestnik*, V 219; **Voprosy ikhtiologii**; *Vysokomolekuljarnye soedinenija; Zoologitcheskii journal*, Z 331.

— Id. Administration générale pour l'utilisation de l'énergie atomique (Glavnoe oupravlenie po ispol' zovaniou atomnoï energii) : *Atomnaja energija*, A 2 722.

— Id. Astronomitcheskiĭ sovet (Conseil astronomique) : *Dopolnenie ko vtoromu izdaniju; Izvestija Komissii po fizuke planet; Obchtchiï katalog peremennykh zvezd; Peremennye zvezdy* (*Bioulleten' izdavaemyĭ astronomitcheskim Sovetom*), P 315; [*Publications*].

— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheskiï cirkuljar*, A 2 676.

— Id. Comité d'État scientificotechnique : *Elektritchestvo.*

— Id. Ikhtiologitcheskaja Komissija : *Troudy sovechtchaniï*, T 969.

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Astronomitcheskiĭ ejegodnik SSSR*, A 2 677; *Bioulleten' instituta teoretitcheskoĭ astronomii*, B 778; *Efemeridy malykh planet*, E 255.

— Id. Institut d'ethnographie Mikloukho-Maklaja : *Sovetskaja etnografija*, S 1130.

— Id. Institut d'informations scientifiques : *Referativnyï journal* (*Astronomija i geodezija; elektrotekhnika; fizika; geografija; geologija; khimija; matematika*), R 296.

— Id. Institut paléontologique : *Troudy paleontologitcheskogo Instituta*, T 959.

— Id. Observatoire astronomique de Crimée (Voir Simiez).

— Id. Okeanografitcheskaja Komissija : **Okeanologija.**

— Id. Section des sciences techniques : *Prikladnaija matematika i mekhanika*, P 895.

— Id. Id. Institut d'automatique et télémécanique : *Avtomatika i telemekhanika*, A 2 964.

— Id. Id. Institut de mécanique : **Injenernyĭ journal.**

— Id. Société panunioniste astronomo-géodésique : *Rezolioutsii III s'ezda vsesoiouznogo astronomo-geodezitcheskogo obchtchestva.*

— Id. Société panunioniste de botanique : *Botanitcheskiĭ journal*, B 1486.

— Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestija vsesoiouznogo geografitcheskogo obchtchestva*, I 1147.

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoiouznogo mineralogitcheskogo obchtchestva*, Z 41.

— Id. Société panunioniste d'entomologie : *Entomologitcheskoe obozrenie* (*Revue d'entomologie de l'U. R. S. S.*), E 534.

— Académie des sciences agricoles : *Vestnik sel'skokhoziaĭstvennoĭ nauki*, V 238.

— Société des naturalistes de Moscou : *Bioulleten' Moskovskogo obchtchestva ispytateleĭ prirody* (*Otdel biologitcheskiĭ, geologitcheskiĭ*), B 782; *Troudy...* (*Otdel biologitcheskii*).

— Id. Materialy k poznaniou fauny i flory SSSR, otdel zoologitcheskiĭ : *Materialy po gryzounam*.

— Ministerstvo zdravookhranenja SSSR (Ministère de la Santé publique) : *Sovetskaja medicina*, S 1137; *Sovetskoe zdravookhranenie*, S 1162; *Khirourgija*, K 119.

— Id. Khirourgitcheskoe obchtchestvo pirogova : *Vestnik khirourgii*, V 228.

— Ministerstva vyschego i srednego spetsial'nogo obrazovanija SSSR i RSFSR (Ministère de l'Instruction supérieure, moyenne et spéciale) : *Ornitologija*.

— Académie des sciences médicales : *Vestnik Akademii medicinskikh nauk SSSR*, V 217.

— Id. Vsesoiouznyĭ Institut rastenievodstva : *Troudy po prikladnoĭ botanike, genetike i selektsii*, T 962.

— Société mathématique : *Ouspekhi matematitcheskikh nauk*, U 602; *Troudy Moskovskogo matematitcheskogo obchtchestva*.

— Université : *Filosofskie voprosy estestvoznanija; Vestnik Moskovskogo Universiteta* (Serija IV : *geologija*, Serija V : *geografija*, Serija VI : *biologija, potchvovedenija*); *Voprosy stratigrafii i regional'noĭ geologii*.

— Université Lomonosof : *Materialy po geologii tsentral' nogo kazakhstana; Voprosy antropologii; Voprosy mekhaniki*.

— Id. Biologo-potchvennyĭ Fakul'tet : **Morfogenez rasteniĭ**.

— Id. Institut astronomique Sternberg : *Soobchtchenija gosoudarstvennogo astronomitcheskogo instituta imeni P. K. Chternberga* (*Communications*), S 1040; *Troudy gosoudarstvennogo astronomitcheskogo Instituta imeni P. K. Chternberga*, T 882.

Novosibirsk. — Filiale orientale de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Geologija i geofizika; Izvestija Sibirskogo otdelenija Akademii nauk SSSR*, I 1146; *PMTF, Journal prikladnoĭ mekaniki i tekhnitcheskoĭ fiziki; Sibirskiĭ matematitcheskiĭ journal*.

Poltava. — Académie des sciences de l'Ukraine. Observatoire gravimétrique : *Troudy Poltavskoĭ gravimetritcheskoĭ Observatorii*, T 965.

Poulkovo. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Glavnaia astronomitcheskaia Observatorija : *Izvestija*, I 1121; *Troudy*, T 879.

Riga. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas PSR zinatnu akademijas izdevumu bibliografija; Latvijas PSR zinatnu akademijas Vestis* (*Izvestija*), L 114.

— Id. Fundamentalà biblioteka : *Padomju Latvijas zinatnĭki*.

— Id. Institut khimii : *Troudy*.

Simiez. — Krymskaja astrofizitcheskaja Observatorija : *Izvestija*, I 1123.

STALINABAD. — Académie des sciences du Tadjikistan. Astronomitcheskiï Sovet : *Bioulleten' komissii po kometam i meteoram astronomitcheskogo Soveta AN SSSR.*

— Id. Institut d'astrophysique : *Bioulleten' Instituta astrofiziki.*

SVERDLOVSK. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de l'Oural : *Fizika metallov i metallovedenie*, F 390.

TACHKENT. — Académie des sciences de l'Uzbékistan. Tachkentskaja astronomitcheskaja Observatorija : *Absolioutnyï katalog prjamykh voskhojdenii... zvezd; Cirkuljar*, T 565.

TALLINN. — Académie des sciences de l'Estonie : *Eesti loodus (Priroda Estonii); Toimetised (Izvestija) (biologie, sciences physico-mathématiques et techniques*, E 252.

— Id. Institut d'architecture et de matériaux de construction : [*Publications*].

— Id. Institut de biologie expérimentale : **Eksperimentaalbioloogia Instituudi uurimused.**

— Id. Institut de géologie : *Eesti geoloogia (bibliograafia); Geoloogia Instituudi uurimused (Troudy)*, G 241.

— Id. Institut de médecine expérimentale et clinique : *Tööh eeni küsimusi Eesti NSV polevkivitööstuses (Voprosy gigieny trouda v slantsevoï promychlennosti Estonskoï SSR.*

— Id. Société des naturalistes. Section des sciences exactes : *Loodusuurijate seltsi aastaraamat (Annuaire).*

— Id. Société estonienne de géographie : *Eesti geograafia seltsi aastaraamat (Annuaire);* **Eeesti geograafia selti publikatsioonid.**

TARTU. — Académie des sciences de l'Estonie. Institut de zoologie et de botanique : [*Publications*].

— Id. Institut physique et astronomique : (Füüsika ja astronoomia instituudi) *Tartu tähetorni kalender; Uurimused (Troudy Instituta fiziki i astronomii).*

— Id. Musée ethographique : [*Publications*].

— Id. Société des sciences naturelles : *Eesti loodusteaduste arhiiv (Acta scientiarum naturalium Estonicarum).*

— Id. Id. Section ornithologiste : *Ornitoloogiline Kogumik (Ornitologitcheskiï sbornik).*

TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchtchenija* (en langues russe et géorgienne), S 1037 et S 141; [*Publications*].

— Id. Institut de botanique : *Zametki po sistematike i geografii rasteniï (Notulae systematicae ac geographicae instituti botanici Tphilissiensis)*, Z 34.

— Id. Institut de chimie et électrochimie appliquées; **Troudy Instituta prikladnoi khimii i elektrokhimii**; [*Publications*].

— Id. Institut de mathématiques A. M. Razmadze : *Troudy Tbilisskogo matematitcheskogo Instituta*, T 973; [*Publications*].

— Id. Institut de zoologie : [*Publications*].

VILNO. — Académie des sciences de Lituanie : **Bibliotekininkysté ir bibliografija**; *Lietuvos TSR mokslu Akademijos darbai (Troudy)*, (Serija A), L 307; *Lietuvos TSR mokslu Akademijos ir jos darbuotoju knygu ir straipsniu bibliografija.*

— Id. Institut de géologie et de géographie (Geologijos ir geografijos Institutas) : *Collectanea acta geographica Lithuanica; Collectanea acta geologica Lithuanica.*

Yougoslavie.

Beograd. — Institute of nuclear sciences « Boris Kidrich » : *Bulletin*, B 2 338.
— Observatoire astronomique : *Bulletin*, B 1908; *Publications*, P 1400.
— Srpska akademija nauka i umetnosti (Académie serbe des sciences et des arts) : *Bulletin* (*classe des sciences mathématiques et naturelles, classe des sciences médicales*), B 1860; *Glas* (*Comptes rendus*) (*odelenie medicinskikh nauka; odelenie prirodno-matematitchkikh nauk*); *Glasnik*, G 412; *Godišnjak* (*Annuaire*), G 449; *Posebna izdania* (*Monographies*); *Zbornik radova*.
— Id. Elektrotehnicki fakultet : *Publikacije* (*Serija matematika i fizika*), P 1458.
— Id. Etnografski Institut : *Posebna izdania*.
— Id. Geografski Institut : *Zbornik radova*.
— Id. Institute of mechanical engineering « Vladimir Farmakovski » : *Monographs*.
— Id. Institut za medicinska istrajivan'a (Institut de recherches médicales) : *Posebna izdania* (*Monographies*); *Zbornik radova*.
— Id. Matematitchki Institut : *Publications de l'Institut mathématique*, P 1397; *Zbirka astronomsko-numeritchkikh radova : Godichniak nacheg neba*, G 454; *Zbornik radova*, S 1268.
— Université. Faculté d'électrotechnique : *Publikacije elektrotehničkog Fakulteta* (*Serija matematika i fizika*), P 1458.

Bitola. — Nautchno drouchtvo (The scientific association) : **Prilozi**.

Ljubljana. — Geološki zavod L. R. Slovenije (Institut de recherches géologiques : *Geologija razprave in poročila* (*Traités et rapports*), G 227.
— Slovenska Akademija znanosti in umetnosti : *Letopis*, L 200.
— Id. Razred za matematične, fizikalne in tehnične vede (classis III) : *Dela*, S 864; *Razprave* (*Dissertations*), S 864.
— Id. Razred za privodoslovne in medicinske vede (classis IV : Institut za geografijo) : *Geografski zbornik* (*Acta geographica*), G 131.
— Id. Razred za prirodoslovne vede (classis IV : Historia naturalis et medicina : *Dela* (*opera*) (Institut za biologijo; Institut za geologijo); *Razprave* (*Dissertationes*), S 864.

Ohrid. — Université de Skopje. Faculté de philosophie. Station hydrobiologique : *Sbornik na rabotite* (*Recueil de travaux*), Z 60.

Sarajevo. — Zavod za geološka istraživanja i ispitivanja gradevinskog materijala i Tla NR. BiH (Institut des recherches géologiques et des études du matériel de construction et du sol) : *Geološki glasnik* (*Bulletin géologique*).

Skopje. — Université. Faculté de philosophie. Section des sciences naturelles : *Godichen zbornik* (*Annuaire*), F 309.
— Id. Faculté des sciences : *Godichen zbornik* (*Annuaire*).

Zagreb. — Conseil des Académies de la R. P. F. Yougoslavie : *Bulletin scientifique*, C 1388.
— Društvo matematičara i fizičara N. R. Hrvatske (Societas mathematicorum et physicorum croatiæ) : *Glasnik matematičko-fizicki i astronomski* (*Periodicum mathematico-physicum et astronomicum*), G 407.
— Hrvatsko kemijsko društvo (Croatian chemical Society) : *Croatica chemica acta* (*Arhiv za kemiju*), C 1664.

— Hrvatsko prirodoslovno društvo (Societas scientiarium naturalium croatica) : *Glasnik* (*Periodicum mathematico-physicum et astronomicum*), G 323.

— Jugoslavenske Akademie znanosti i umjetnosti : **Krš Jugoslavije** (*Carsus Jugoslaviae*); *Prirodoslovna istraživanja* (*Acta geologica*), P 915; *Rad*, R 22; *Rasprave* (*odjela za matematičke, fizičke i tehničke nauke*).

ASIE.

Chine.

PEKING. — Academia sinica : *Acta mathematica sinica; Science record*, S 386; *Scientia sinica*, S 407.

TAIPEI (Formose). — Chinese chemical Society : *Journal*, J 650.

Corée.

SEOUL. — National Academy of sciences : *Bulletin; Journal.*

Inde.

AGRA. — Academy of zoology : *The annals of zoology*, A 1565.

— University : *Journal of research*, A 619.

ALLAHABAD. — Hindi science Academy : *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika* (*The research journal of the Hindi science academy*).

— Mathematical Society : **Indian journal of mathematics.**

BANGALORE. — Indian Academy of sciences : *Proceedings* (Sections A, B), P 1016.

BOMBAY. — Haffkine Institute : *Annual report.*

— *The Asia bulletin.*

CALCUTTA. — Indian institute for biochemistry and experimental medicine : *Annals of biochemistry and experimental medicine*, A 1524.

— Zoological survey of India : *A ten-year report.*

— Id. Indian Museum : *Records*, R 262.

CHANDIGARH. — Panjab University : *Research bulletin* (*science*), R 571.

NEW DELHI. — National Institute of science of India : *Proceedings* (A : *physical sciences;* B : *biological sciences*), P 1049.

PONDICHERY. — Institut français : *Carte internationale du tapis végétal et des conditions écologiques.*

Iran.

TÉHÉRAN. — Institut d'État des sérums et vaccins Razi : *Archives de l'Institut d'Hessarek*, A 2 202.

Israël.

JÉRUSALEM. — Research council of Israël : *Bulletin* (Section A : *Chemistry*; Section B : *Zoology;* Section C : *Technology;* Section D : *Botany;* Section E : *Experimental medicine;* Section F : *Mathematics and physics;* Section G : *Geo-sciences*).

KEFAR-MALAL. — Independant biological laboratories : *Bulletin*, I 159.

Japon.

ABUYAMA. — Kyoto University. Abuyama seismological Observatory : *Seismological bulletin.*

FUKUOKA. — Kyushu University. Faculty of engineering : *Memoirs,* M 625.
— Id. Faculty of science : *Memoirs* (Serie A : *Mathematics*), M 631.
— Id. Research Institute for applied mechanics : *Reports,* R 497.
— Research Association of statistical sciences : *Bulletin of mathematical statistics,* B 2 217.

HIROSHIMA. — University : *Journal of science* (Série A) (*Mathematics, physics, chemistry*), J 562.

KANAGAWA-KEN. — Shibaura electric Co. : *Toshiba review.*

KAWASAKI-SHI. — Geological survey of Japan : *Bulletin,* B 2 314; *Reports,* G 207.

KUMAMOTO. — University. Faculty of engineering : *Memoirs of the faculty of engineering Kumamoto University,* M 623.
— Id. Faculty of science : *Kumamoto journal of science* (Séries A : *Mathematics, physics and chemistry;* Séries B : Section 1 : *Geology*), K 377.

KYOTO. — Physico-chemical Society of Japan : *The review of physical chemistry of Japan,* R 659.
— University. Abuyama seismological Observatory. — Voir ABUYAMA.
— Id. College of science : *Memoirs* (Série A : *mathematics* puis **Journal of mathematics of kyoto University,** Série B : *biology; geology and mineralogy*), M 615.
— Id. Disaster prevention research Institute : *Bulletin,* D 429.
— Id. Faculty of engineering : *Memoirs,* M 624.
— Id. Institute for chemical research : *Bulletin,* B 2 325.

MAEBASHI. — Gunma University. School of medicine : *The Gunma journal of medica sciences,* G 622.

NAGOYA. — University. Faculty of science. Mathematical Institute : *Nagoya mathematical journal,* N 55.
— Id. Medical school : *Nagoya medical journal,* N 56.

OKAYAMA. — University. Department of mathematics : *Mathematical journal,* M 324.
— Id. Medical school : *Acta medicinæ Okayama,* A 324.

OSAKA. — Kansai University. Faculty of engineering : *Technology reports of Kansai University.*
— Kinki University. Society for the research of physics-chemistry : *Science reports,* S 392.
— University. Department of mathematics : *Osaka mathematical journal,* O 371.
— Id. Faculty of engineering : *Technology reports of the Osaka University,* T 167.
— Id. Institute for protein research : *Memoirs.*
— Id. Institute of polytechnics : *Journal,* J 721.

SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of science : *Journal* (Series I : *mathematics*), J 679.

SENDAI. — Ecological Society of Japan : *Japanese journal of ecology.*

— Tôhoku University. Biological Institute. The Mt Hakkoda botanical Laboratory : *Ecological review*, S 524.

— Id. Faculty of engineering : *The technology reports of the Tohoku University*, T 168.

— Id. Faculty of science : *Science reports of the Tohoku University* (1st Series : *Physics, Chemistry, Astronomy;* 3th Series : *Mineralogy, Petrology, Economic geology;* 4th Series : *Biology*), S 393; 6th Series : *Tohoku mathematical journal*, T 529).

— Id. Research Institutes : *Science reports* (Series A : *Physics, Chemistry and Metallurgy;* Series B : *Technology* (*the reports of the research Institute of electrical communication; Reports of the Institute of high speed mechanics*)], S 390.

Tokyo. — Association of the research Institutes for tuberculosis of national Universities in Japan : *The Japanese journal of tuberculosis*, J 174.

— Astronomical Observatory : *Bulletin of solar phenomena*, B 2 221 et T 535; *Reprints; Tokyo astronomical bulletin*, T 534.

— Astronomical Society of Japan : *Publications*, P 1423.

— The chemical Society of Japan (Nippon Kagaku Kai) : *Bulletin*, B 2 276.

— Institute of electrical communication engineers of Japan (Denki-Tsushin-Gakkai) : *The journal*, D 147.

— Institute of electrical engineers of Japan (Denki Gakkai) : *The journal; Electrotechnical journal of Japan*, E 374.

— Japan Academy : *Proceedings*, P 1030.

— Japan Society of mechanical engineers : *Bulletin of JSME*.

— Jikei school of medicine : *Jikeikai medical journal*, J 233.

— Maison franco-japonaise : *Bulletin*.

— National Institute of animal health (Norinsho kachikueisei shikenjo) : *Quarterly*.

— National Institute of health of Japan : *Japanese journal of medical science and biology*, J 168.

— National Institute of hygienic sciences : *Bulletin*.

— National science Museum : *Bulletin of the national science Museum*, B 2 382; *Natural science and Museums*, S 681.

— Nippon electrical Company : **NEC research development.**

— Nippon telegraph and telephone public corporation. Electrical communication laboratory : *Review; Technical journal*.

— Ochanomizu University : *Natural science report*, N 251.

— St Paul's University (Rikkyô Daigaku) : *Commentarii mathematici Universitatis Sancti Pauli* (*Rikkyô Daigakû Sugaku Zassi*), C 1119.

— Science Council of Japan : *Japanese journal of geophysics; Japanese journal of mathematics*, J 167; *Japanese journal of zoology*, N 523.

— Statistical standard bureau : *Monthly statistics of Japan*.

— Tokyo Shibaura electric : *Toshiba review*.

— Tokyo University of education : *Science report of the Tokyo Kyoiku Daigaku* (Section A : *Mathematical Institute;* Section C : *Geology, mineralogy and geography*), S 394.

— Id. Institute for optical research : *Science of light*, S 383.

— Union of Japanese scientists and engineers : *Reports of statistical application research*, R 431.

— University of Tokyo. College of general education : *Scientific papers*, S 416.

— Id. Earthquake research Institute : *Bulletin*, B 2 290.

— Id. Faculty of engineering : *Journal*, J 673.

— Id. Faculty of science : *Journal* (Section I : *mathematics, astronomy, physics, chemistry;* Section II : *geology, mineralogy, geography, geophysics;* Section III : *botany;* Section IV : *zoology;* Section V : *anthropology*), J 680.

— Id. Institute for infectious diseases : *The japanese journal of experimental medicine*, J 163.

— Id. Tokyo astronomical Observatory : *Annals*, A 1560; *Bulletin of solar phenomena*, B 2 221 et T 535; *Reprints*, T 536; *Tokyo astronomical bulletin*, T 534.

— Waseda University : *Reports of the Casting research laboratory*, R 437.

— Id. School of science and engineering : *Bulletin of science and engineering research laboratory*.

TSU CITY. — Prefectural University of Mie. School of medicine : *Mie medical journal*, M 907.

URAWA. — Saitama University : *The science reports* (Series A : *mathematics, physics and chemistry*), S 391.

YOKOHAMA. — Municipal University. Faculty of arts and science. Department of mathematics : *The Yokohama mathematical journal*, Y 102.

— University. School of medicine : *Yokohama medical bulletin*, Y 103.

YOKOSUKA. — Defense Academy : *Memoirs* (*Mathematics, physics, chemistry and engineerings*).

Liban.

KSARA. — Observatoire : *Annales seismologiques*, A 1461 ; *Annales climatologiques; Bulletin climatologique mensuel*, S 596.

Malaisie.

SINGAPORE. — Malayan meteorological service : *Frequency tables and anemogram analysis*, F 751 et M 144; *Summary of observations*, M 145.

Thailand.

BANGKOK. — Department of science. The ninth Pacific science Congress of the Pacific science association : *Proceedings*.

Viet-Nam.

SAIGON. — Nha Giám-dôc Khi-Tûọng (Direction de la Météorologie) : *Thói-tiêt Dại-lŭọc Nguyệt-San* (*Résumé mensuel du temps*), T 381.

AFRIQUE.

Départements de l'Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives*, (A 2116").
— Université : *Publications scientifiques* (Série B : *Sciences physiques*).

Angola.

LUANDA. — Instituto de investigacao cientifica de Angola. Centro de documentacao cientifica : *Boletim bibliografico.*

République Arabe unie.

CAIRO. — Geological survey and mineral research department : *Paper.*
— Institut d'Égypte : *Bulletin*, B 1888.

Cameroun.

YAOUNDÉ. — Institut de recherches scientifiques du Cameroun : *Recherches et études camerounaises.*

République du Congo.

BRAZZAVILLE. — Institut équatorial de recherches et d'études géologiques et minières : *Bulletin; Carte géologique de reconnaissance.*

Congo.

BUKAVU. — Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : *Folia scientifica Africae centralis*, F 474.
— Voir **Belgique** : BRUXELLES.

Kenya.

NAIROBI. — East african meteorological department : *The weather of East Africa during....*

Maroc.

CASABLANCA. — Institut scientifique chérifien. Service de physique du globe et de météorologie : *Annales*, A 1436.
— *Maroc médical*, M 251.
RABAT. — Direction des mines et de la géologie. Service géologique : *Notes et mémoires*, N 801.
— Id. Service de la carte géologique : [*Carte*].

— Société des sciences naturelles et physiques du Maroc : *Bulletin*, B 2010; *Comptes rendus des séances mensuelles*, C 1311; *Mémoires (Zoologie)*, M 582; *Travaux de l'Institut scientifique chérifien (Série botanique; Série géologie et géographie physique; Série sciences physiques; Série zoologie)*, T 778.

Ile Maurice.

PORT-LOUIS. — Meteorological department : *Annual report; Meteorological observations and climatological summaries*, M 820.

Nigeria.

LAGOS. — Meteorological service : *Annual summary of observations*, B 13; *Monthly rainfall summary; Monthly weather report*, M 1489 et N 613.

Sénégal.

DAKAR. — Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin* (Série A : *Sciences naturelles;* Série B : *Sciences humaines*); *Cartes ethno-démographiques de l'Afrique occidentale; Mémoires.*

Sierra Leone.

LUNGI. — Meteorological department : *Annual summary of observations*, B 13 et S 712; *Climatological observations; Monthly weather report*, M 1490 (Sierra Leone and Gambia); *Rainfall summaries.*

Tanganyika.

DODOMA. — Ministry of commerce and industry. Geological survey : *Annual report of the geological survey division*, T 47; *Bulletin*, G 211; *Maps; Memoir; Records*, R 261; [*Publications*].

Tunisie.

ARIANA. — Service botanique et agronomique de Tunisie : *Annales*, A 1435.
SALAMMBO. — Station océanographique : *Annales*, A 1420.
TUNIS. — Institut Pasteur : *Archives*, A 2204.

Republic of South Africa.

BLŒMFONTEIN. — Nasional Museum : *Annual report.*
CAPE OF GOOD HOPE. Voir **Grande-Bretagne** : HERSTMONCEUX. — Royal Observatory.
JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima*, O 254.
PRETORIA. — South African Council for scientific and industrial research : *C. S. I. R. research review*, C 26.

AMÉRIQUE.

Argentine.

Buenos Aires. — Academia argentina de geografia : *Anales.*
— Academia nacional de medicina : *Boletin.*
— Comisión nacional de energia atómica : *Informe*, P 1342.
— Direccion general de parques nacionales : *Anales de parques nacionales.*
— Sociedad cientifica argentina : *Anales*, A 1244.
— Universidad. Facultad de ciencias exactas y naturales : *Contribuciones cientificas* (*Serie fisica, Serie matematica*), U 260.
Cordoba. — Academia nacional de ciencias : *Boletin*, B 1020; *Miscelánea.*
La Plata. — Universidad nacional. Facultad de ciencias fisico-matematicas : *Publicaciones* (*Revista*), P 1345.
— Id. Observatorio astronomico : *Publicaciones* (*Comunicaciones del departemento de astrofisica; Serie astronomica*, O 48; *Serie circular*; *Separata astronomica*).
San Juan. — Universidad nacional de Cuyo. Facultad de ingenieria : *Acta Cuyana de ingenieria*, A 259.
Tucuman. — Universidad nacional. Facultad de bioquimica, quimica y farmacia : *Archivos de bioquimica, quimica y farmacia.*

Brésil.

Curitiba. — Associacao dos geografos brasileiros. Seccao regional do Parana : **Boletim paranaense de geografia.**
— Universidade. Faculdade de filosofia, ciências e letras, Curso de geografia e historia : *Geografia fisica.*
— Id. Instituto de geologia : *Boletim.*
Pôrto Alegre. — Museu Rio-Grandense de ciências naturais : *Iheringia* (*Botanica; Zoologia*, I 78).
Rio de Janeiro. — Academia brasileira de ciencias : *Anais*, A 1150.
Sao Paulo. — Universidade : *Catalogo das publicacões periõdicas.*
— Id. Biblioteca : *Boletim bibliografico e informativo.*
— Id. Faculdade de higiene e saúde pública : *Arquivos*, A 2486.
— Id. Faculdade de medicina veterinária : *Revista*, R 745.
— Id. Instituto astronômico e geofisico : *Anuário do Observatorio de S. Paulo*, A 1944[1].

Canada.

Montréal. — Association canadienne française pour l'avancement des sciences : *Annales de l'A.C.F.A.S.*, A 1207.
— Université : *Annuaire général*, U 325.
Ottawa. — Department of mines and technical Survey : *Annual report*, D 177.
— Id. Dominion Observatory : *Contributions*, D 527; *Publications*, D 528.
— Id. Geological Survey of Canada : *Bulletin; Map*, G 203; *Memoirs; Paper.*

— National Museum of Canada : *Bulletin* (*Anthropological series; Biological series*), N 189; *National history papers.*

TORONTO. — Canadian Institute : *Transactions*, T 727.

VICTORIA. — Dominion astrophysical Observatory : *Contributions*, C 1484; *Publications*, P 1428.

Chili.

CONCEPCION. — Sociedad chilena de quimica : *Boletin*, B 1067.

SANTIAGO. — Universidad. Faculdad de medicina. Instituto de biologia « Juan Noe » : *Biologica* (*Trabajos*), B 713.

VALPARAISO. — Departamento de navegacion e hidrografia de la [Armada] marina : *Boletin informativo.*

— Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso*, R 902.

Colombie.

BOGOTA. — Academia columbiana de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista*, R 849.

BUCARAMANGA. — Université industrielle de Santander : *Revista de la Universidad industrial de Santander.*

CHINCHINA. — Federacion nacional de cafeteros de Colombia : *Anuario meteorologico*, A 1965.

Cuba.

LA HABANA. — Instituto Cubano de investigaciones tecnologicas : *Serie de estudios sobre trabajos de investigacion.*

— Ministerio de comercio. Direccion general de Normas : *Norma Cubana.*

— Ministerio de relaciones exteriores. Departamento de asuntos culturales : *Boletin cultural.*

— Sociedad cubana de historia de la medicina : *Revista*, R 915.

— Universidad. Comision de extension universitaria : *Vida universitaria*, V 287.

— *Kuba, Revista de medicina tropical y parasitologia*, K 360.

Équateur.

QUITO. — Universidad central del Ecuador. Instituto de ciencias naturales : *Ciencia y naturaleza.*

États-Unis.

ALBANY. — University of the State of New York. N. Y. State Museum and science service : *Bulletin*, N 518.

ARGONNE (ILLINOIS). — Argonne national laboratory : *Annual report;* [*Publications*] (U. S. Atomic energy commission).

BALTIMORE. — American chemical Society : Voir EASTON.

— History of science Society : *Isis*, I 996.

— Johns Hopkins University : *American journal of mathematics*, A 995; *Circular*, J 256 (*Graduate programs*); *Report of the Faculties and administration*, J 251.

BERKELEY. — University of California : *Publications in botany*, U 378; *in meteorology*, *in zoölogy*, U 401.

— Id. Ernest O. Lawrence radiation laboratory : [*Publications*].

— Id. Lick observatory : Voir MOUNT HAMILTON.

BOSTON. — American Academy of arts and sciences : *Dædalus*, D 10; *Records*.

CAMBRIDGE. — Harvard College. Museum of comparative zoology : *Annual report of the director*, A 1711; *Breviora*, B 1528; *Bulletin*, B 2370.

— Harvard College Observatory : *Harvard Reprint*, H 108.

CANOGA PARK. — *Atomics international* (U. S. Atomic energy commission).

CHICAGO. — Argonne cancer research hospital : *Semiannual report to the atomic energy commission*.

— Educational Fundation for nuclear science : *Bulletin of the atomic scientists*, B 2251.

— Field Museum of natural history : *Publications* (*Botanical series*).

— Natural history Museum : *Annual report*, C 703; *Fieldiana* (*Anthropology; Botany; Geology; Zoology*), F 245.

— University : *The astrophysical journal*, A 2685.

COLUMBUS. — Battelle memorial Institute : [*Publications*] (U. S. Atomic energy commission).

EASTON. — American chemical Society : *Chemical abstracts*, C 644; *Journal*, J 594; *The Journal of organic chemistry* (Baltimore), J 525; *Monograph series*.

— American Society of mechanical engineers : *Applied mechanics reviews*, A 1998.

EUGENE. — Oregon State system of higher education : *Condon Lectures*, C 1336.

FREEPORT. — American physical Society : *Physical review letters*, P 479.

GAINESVILLE. — University of Florida, Florida State museum : *Bulletin of the Florida State museum* (*Biological sciences*), B 2304; *Director's report*, F 415.

GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Annual report*, N 506; *Bulletin*, N 507; *Symposium papers*.

GOLDEN. — Colorado School of mines : *Bulletin*, C 1051.

LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : *The physical review*, P 478.

LOS ALAMOS. — University of California. Los Alamos scientific Laboratory [*Publications*] (U. S. Atomic energy commission).

MADISON. — Wisconsin Academy of sciences, arts and letters : *Transactions*, T 748.

MINNEAPOLIS. — University of Minnesota. Astronomical Observatory : *Publications*, P 1422.

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club : *Castanea* (*Journal*), C 374.

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Bulletin*, L 302; *Contributions*, C 1494.

NEW HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical journal*, A 2669.

— Yale University : *Publications in ahthropology*, Y 34.

NEW ORLEANS. — Tulane University of Louisiana : *Tulane studies in zoology*, T 1004.

NEW YORK. — Academy of Sciences : *Annals*, A 1551; *Transactions*, T 720.

— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : Voir FREEPORT et LANCASTER.

— American Society of mechanical engineers : Voir EASTON.

— Atomic industrial forum : *Atoms for industry world survey.*

— The Ukrainian congress committee of America : *The Ukrainian bulletin*, U 50.

— Wenner-Gren foundation for anthropological research : *Annual report on the foundation's activities*, W 130; *Viking Fund Publications in anthropology*, V 329.

OAK RIDGE. — U. S. Atomic energy commission, U 190 : *Nuclear safety; Power reactor technology; Reactor core materials; Reactor fuel Processing; Research and development Report; Technical memorandum.*

— Id. Office of technical information : *Nuclear science abstracts*, N 985; *Translation series; [Publications]*, U 190.

PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Monographs; Notulæ naturæ*, N 890; *Proceedings*, P 960.

— American philosophical Society : *Memoirs*, M 607; *Proceedings*, P 971; *Transactions*, T 670.

PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Mathematical Reviews*, M 325; *Transactions*, T 666.

READING. — *Addison-Wesley newsletter*, A 488.

SAN FRANCISCO. — California Academy of Sciences : *Occasional papers*, O 67; *Proceedings*, P 989.

STANFORD. — University : Natural history Museum : *Contributions from the Dudley Herbarium*, C 1485; *Microentomology*, M 891.

TROY. — Rensselaer polytechnic Institute : *Rensselaer Report.*

UPTON. — Brookhaven national Laboratory : *Brookhaven symposia in biology; Progress report; Progress report nuclear engineering department.*

WASHINGTON. — American chemical Society : Voir EASTON.

— U. S. Atomic energy commission : *Doorway to legal news; Major activities in the atomic energy programs; Nuclear data tables; Proceedings of technical meetings; Semiannual reports to Congress*, U 193; *[Publications]*, U 190.

— Id. Joint Committee on atomic energy Congress of the United States : *[Publications]*.

— Department of agriculture : *Leaflet*, U 210; *Miscellaneous publication*, U 213.

— Id. Agricultural marketing Service : *The agricultural situation*, A 664.

— Id. Agricultural research service : *Agriculture handbook*, U 198; *Technical Bulletin*, U 217.

— Id. Agricultural research Service and soil conservation service : *Production research report.*

— Id. Soil conservation service : *Soil conservation*, S 1012; *Soil survey*, S 1017; *Soil survey and vegetation.*

— Department of commerce. National bureau of standards : *Applied mathematics series*, A 1997.

— Id. Weather bureau : *Monthly Weather Review*, M 1494.

— Department of the interior : Geological Survey : *Bulletin*, G 196; *Professional paper*, G 215; *Topographic instructions; Water supply paper*, G 216.

— National Academy of sciences : *Biographical memoirs*, B 703; *Proceedings*, P 1046.

— Id. U. S. National committee for the International Geophysical Year : *IGY Bulletin; IGY rocket report; IGY satellite report* (*Rockets and satellites*); *IGY world date center A.*

— Id. National research council : *News Report; Nuclear science series* (U. S. Atomic energy commission); [*Publications*].

— National science foundation and atomic energy commission : *Advances in physical sciences; Journal of inorganic chemistry* (traductions en langue anglaise de : Académie des sciences de l'U. R. S. S., *Ouspekhi fizitcheskikh nauk* et *Journal neorganitcheskoï khimii*).

— Id. Nautical almanac Office : *The american ephemeris and nautical Almanac*, A 937; *Astronomical papers.*

— U. S. Naval Observatory : *Circular*, U 235; *Publications*, *Reprint.*

— Smithsonian Institution : *Annual report of the board of regents*, A 1681; *Smithsonian miscellaneous collections*, S 901.

— Id. Astrophysical Observatory : *Smithsonian contributions to astrophysics*, S 897.

— Id. U. S. National Museum : *Annual Report*, U 232; *Bulletin*, U 233; *Proceedings*, P 1093.

YONKERS. — Boyce Thompson Institute for plant research : *Contributions*, C 1471.

Iles Falkland.

Voir **Grande-Bretagne** : LONDON.

Mexique.

MEXICO. — Academia nacional de ciencias (ancienne Société scientifique Antonio Alzate) : *Memorias y revista*, M 693.

— Comision nacional de energia nuclear : [*Publications*].

— Universidad nacional autonoma. Instituto de geologia : *Anales*, A 1273; *Boletin*, B 1140; *Paleontologia mexicana*, P 99.

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas*, A 448.

— Sociedad nacional de mineria y petroleo : *Boletin*, B 1085.

— Universidad nacional mayor de San Marcos. Facultad de ciencias : *Revista de ciencias*, R 777.

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Facultad de humanidades y ciencias. Departamento de zoologia vertébrados : [*Publicaciones*].

— Facultad de ingenieria y agrimensura. Instituto de matematica y estadistica : *Publicaciones*, P 1359.

— Fundacion procardias : *Sistole*, S 770.

Vénézuéla.

CARACAS. — Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana*, A 255.

— Colegio de ingenieros de Venezuela : *Revista*, R 1002.

— Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion*, A 2358.

— Museo de ciencias naturales : *Boletin*, B 1163.

— Universidad central de Venezuela. Facultad de ciencias. Escuela de biologia : *Acta biologica Venezuelica*, A 239.

— Universidad del Zulia : *Revista (Segunda Epoca)*, C 832.

OCÉANIE.

Australie.

ADÉLAÏDE. — Institute of medical and veterinary science : *Annual report of the council*, I 647.

— University : *The australian Journal of experimental Biology and medical science*, A 2855.

BRISBANE. — University of Queensland : *Papers*. **School of veterinary science.**

SYDNEY. — Observatory : *Astrographie Catalogue* 1900.0 (*Sydney Section*), A 2660; *Papers*, S 2071.

— Royal Society of New South Wales : *Journal and proceedings*, J 288.

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information Bulletin*, P 36; *Review of publications*.

— Pacific science Council. Committee for the International Geophysical Year : Voir WASHINGTON.

Indonésie.

BOGOR. — Lembaga pusat penjelidikan alam (Kebun Raya Indonesia). Herbarium Bogoriense : *Reinwardtia*, R 336.

— Id. Museum zoologicum Bogoriense : *Treubia*, T 808.

DJAHARTA. — Madjelis ilmu pengetahuan Indonesia (Council for sciences of Indonesia) : **Bulletin**; *Indonesian Abstracts; Medan ilmu pengetahuan.*

FIN DU TOME DEUX CENT CINQUANTE QUATRIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 254.

JANVIER-JUIN 1962.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Pages.

I. — HISTOIRE DES SCIENCES.

II. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Logique mathématique.

Pages.

Théorie des ensembles.

Théorie des nombres.

Géométrie.

Mécanique physique.

Mécanique appliquée.

IV. — ASTRONOMIE.

Mécanique céleste.

Physique théorique.

VI b. — PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Physique générale.

Métrologie.

Chaleur.

Thermodynamique.

Acoustique.

Électricité.

Optique.

VII. — CHIMIE PHYSIQUE, CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE.

Chimie physique.

Chimie théorique.

Chimie générale.

Chimie minérale.

VIII. — MINÉRALOGIE, GÉOLOGIE, PHYSIQUE DU GLOBE, PALÉONTOLOGIE.

Minéralogie.

Géologie.

IX. — BOTANIQUE ET BIOLOGIE VÉGÉTALE.

Botanique.

Mycologie.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Physiologie végétale.

Biologie végétale.

Phytopathologie.

X. — ÉCONOMIE RURALE.

Agronomie.

XI. — ZOOLOGIE, BIOLOGIE ANIMALE.

Zoologie.

Morphologie.

Physiologie.

Biologie.

Génétique.

XII. — BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Physique biologique.

Immunologie.

XIII. — PATHOLOGIE, MÉDECINE, CHIRURGIE.

Pathologie.

Médecine. Thérapeutique.

Hygiène.

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Comités.

Congrès.

III. — AUTEURS.

I

MM. Pages.

W

X

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

162435-62

Imprimé en France.